

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3
FACULTE DE GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES

N° D'ORDRE: 09/Doc es S/2013
SERIE: 01/GPP/2013

THESE

En vue de l'obtention
DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES

Présentée par

Karima BELLIR Épouse NOUI

**CARACTERISATION ET ETUDE DE LA RETENTION
DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES
PAR DES ARGILES LOCALES : APPLICATION DANS
L'IMPERMEABILISATION DES C.E.T.**

Soutenue publiquement le : 07/07/2013

Devant le jury :

Mr A-H. MENIAI	Prof. Univ. Constantine 3	Président
Mr M. BENCHEIKH LEHOCINE	Prof. Univ. Constantine 3	Directeur
Mr S. NACEF	Prof. Univ. Ferhat Abbas de Sétif	Examineur
Mr M. BOUTAHALA	Prof. Univ. Ferhat Abbas de Sétif	Examineur
Mme W. LOUAER	MCA. Univ. Constantine 3	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de l'Université de Constantine 3.

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. BENCHEIKH LEHOCINE, mon directeur de thèse, qui m'a guidée et suivie tout le long de la réalisation de ce travail. Son assistance précieuse dont il a fait preuve durant ces années de doctorat, ses conseils, ses compétences et la confiance qu'il m'a constamment témoignée, ont été pour moi très motivants.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur A.H. MENIAI, mon enseignant pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je le remercie aussi pour ses encouragements fructueux.

Je suis très honorée de la présence au titre d'examineur de Monsieur S. NACEF, Professeur à l'Université de Sétif.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. BOUTAHALA, Professeur à l'Université de Sétif. Je le remercie de l'honneur qu'il me fait en siégeant à ce jury.

Je remercie tout particulièrement Madame W. LOUAER, Maitre de conférences à l'Université de Constantine, d'avoir fait partie de ce jury et contribué à l'examen de ce travail.

Je ne saurais oublier ici tout le personnel du laboratoire d'analyses et de la bibliothèque du département ainsi que toutes les autres personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier ma famille pour son soutien irremplaçable, mes amies et collègues pour leurs encouragements permanents. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : 5

POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS ET LES COLORANTS

I.1 Pollution des eaux	5
I.1.1 Définition	5
I.1.2 Origine et cause de la pollution	5
a) Les eaux résiduaires domestiques	5
b) Les eaux résiduaires industrielles	6
c) Les eaux pluviales ou de ruissellement	6
I.2 Les Métaux lourds	7
I.2.1 Définition	7
I.2.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	7
I.2.3 Importances physiologiques des métaux	7
I.2.4 Toxicité des métaux lourds	7
a) Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants	8
b) Normes de déversement	9
I.3 Les Colorants	9
I.3.1 Introduction	9
I.3.2 Définition	9
I.3.3 Classification des colorants	10
a) Les colorants triphénylméthanes	11

b) Les colorants cationiques (ou basiques)	12
I.3.4 Impacts environnementaux et toxicité des rejets colorés	12
a) Pollution engendrée par les colorants	12
b) Toxicité des colorants	12
c) Procédés d'épuration des rejets colorés	12
I.3.5 Propriétés physico-chimiques et domaine d'utilisation des deux colorants testés	15
Chapitre II :	17
LES ARGILES : STRUCTURES ET CARACTERISTIQUES	
Introduction	17
II.1 Origine et définition des argiles	17
II.2 Structure et classification des minéraux argileux	18
II.2.1 Structure des argiles	18
II.2.2 Classification des argiles	19
a) minéraux à 7 Å	19
b) minéraux à 10 Å	20
c) minéraux à 14 Å	20
d) minéraux interstratifiés	20
II.3 Principales propriétés et caractéristiques des argiles	20
II.3.1 Propriétés de gonflement	20
II.3.2 Capacité d'échange cationique	21
a) La présence de substitution isomorphique (CEC interne)	21
b) Les phénomènes de bordure (CEC externe)	21
II.3.3 Surface spécifique	22
II.3.4. Réactivité	22
II.3.5. Colloïdalité	25
II.4 Différents types d'eau dans les argiles	26
II.5 La Bentonite	27
II.6 Domaines d'application des argiles	29
II.7 Caractéristiques des barrières argileuses	30
Références bibliographiques	

Chapitre III :

CONCEPTION DES DECHARGES CONTOLEES

III.1 Les décharges dans notre environnement	32
III.1.1 Introduction	32
III.1.2 Principes de conception et d'aménagement des décharges	32
III.1.3 Etanchéité du fond et des parois	33
III.2 Les sites d'enfouissement techniques « Gestion des décharges	34
III.2.1 Généralités	34
III.2.2 Conception des sites d'enfouissement	35
a) Estimation préliminaire de l'impact environnemental du site et de son exploitation	35
b) Mise en œuvre très soignée, dans le fond du site, d'une barrière étanche constituée de différentes couches	35
c) Sélection des déchets admis	35
d) Contrôle et suivi des qualités et quantités d'effluents produits	36
e) Contrôle de l'efficacité des structures d'étanchéifiassions et du système d'extraction des gaz.	36
f) Réhabilitation du site	37
III.3 Situation des problèmes des centres d'enfouissement technique en Algérie	37
III.4 Types de Pollution du sol et des eaux rencontrées dans les décharges	39
Références bibliographiques	

Chapitre IV :

THEORIE DE L'ADSORPTION

IV.1 Introduction	42
IV.2 Définition de l'adsorption	42
IV.3 Types d'adsorption	42
IV.4 Description du mécanisme d'adsorption	44
IV.5 Paramètres de l'adsorption	45
IV.6 Critères de sélection des adsorbants	46
IV.7 Les isothermes d'adsorption	48
IV.7.1 Définition	48
IV.7.2 Classification des isothermes d'adsorption	48
IV.7.3 Modèles des isothermes d'adsorption	50

Références bibliographiques

Chapitre V :	53
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX REALISES	
V.1 Introduction	53
V.2 Elimination des métaux lourds par adsorption	53
V.2.1 Utilisation du charbon actif	54
V.2.2 Utilisation des déchets végétaux et sous des produits industriels	54
V.2.3 Utilisation de la sciure du bois	55
V.2.4 Utilisation des argiles	56
V.3 Elimination des colorants	58
V.3.1 Elimination des colorants par adsorption sur les Argiles	58
V.3.2 Utilisation des bentonites algériennes pour l'élimination des colorants	61
V.4 Les argiles modifiées	62
V.4.1 Les argiles activées à l'acide (acid - activated -clays)	62
V.4.2 Mécanisme d'activation des argiles par les acides	64
Conclusion	66
Références bibliographiques	

PARTIE PRATIQUE

Chapitre VI :	67
METHODES D'ANALYSE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	
VI.1 Introduction	67
VI.2 Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux argileux	67
VI.2.a Nature et origine de l'échantillon argileux	67
VI.2.b Préparation de la bentonite	68
VI.2.c Détermination de la teneur en eau	69
VI.2.d Détermination pH du point zéro charge pH_{ZC}	70
VI.3 Techniques de caractérisations des matériaux préparés	70
VI.3.a Diffraction des rayons X (DRX)	70
VI.3.b Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	71
VI.3.c Analyse thermogravimétrique (ATG)	72

VI.3.d Microscopie électronique à balayage	73
VI.3.e Mesures texturales, détermination de la surface spécifique	73
VI.4 Méthodes d'analyses des solutions aqueuses des métaux lourds et colorants	76
VI.4.a Spectroscopie UV-Visible	76
VI.4.b Spectrophotométrie à Absorption atomique	76
VI.4.c Rappel du principe de la loi de Beer-Lambert	77
VI.5 Procédure expérimentale	78
VI.5.1 Préparation des solutions	78
VI.5.2 Description des essais en batch d'adsorption	78
VI.6 Conclusion	80
Références bibliographiques	

Chapitre VII :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Section A : Résultats de la caractérisation des matériaux	82
VII.A.1 Composition chimique de la bentonite naturelle (brute)	82
VII.A.2 Caractéristiques physico-chimique de la bentonite algérienne à l'état brut	83
VII.A.3 Détermination du caractère acido-basique de la bentonite	83
VII.A.4 pH du point zéro charge (pH_{pzc}) de la bentonite	84
VII.A.5 Analyse élémentaire	85
VII.A.6 Caractérisation par Diffraction des rayons X	87
VII.A.7 Caractérisation par spectroscopie IR	90
VII.A.8 Caractérisation par Analyse thermogravimétrique	100
VII.A.9 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	103
VII.A.10 Détermination de la Surface spécifique et la porosité des argiles	110
a) Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET	110
b) Calculi de la surface externe par la méthode t-plot (« t » de De Boer)	112
c) Application de la méthode de BJH	114
Section B : Résultats de la rétention des métaux lourds et des colorants par adsorption sur les argiles	121
VII.B.1 Introduction	121
VII.B.2 Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du Violet de Gentiane sur la bentonite activée	122

VII.B.2.1 Effet du temps de contact	122
VII.B.2.2 Effet de la vitesse d'agitation	125
VII.B.2.3 Effet de la masse d'adsorbant	128
VII.B.2.4 Effet de la concentration initiale	131
VII.B.2.5 Effet du pH	133
VII.B.3 Etude de la cinétique de rétention	140
VII.B.3.1 Les modèles cinétiques	140
VII.B.3.2 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (PFO)	140
VII.B.3.3 Modèle de la cinétique du pseudo Second ordre (PSO)	141
VII.B.3.4 Modèle d'Élovich	145
VII.B.4 Isothermes d'adsorption	149
a) isotherme de Langmuir	149
b) isotherme de Freundlich	157
c) modèle de Temkin	162
d) modèle du dubinin – Radushkevich (D-R) (1947)	163
VII.B.5 Etude thermodynamique	165
VII.B.6 Etude de l'effet de la force ionique	170
VII.B.7 Etude de la Sélectivité	172
➤ compétition des métaux lourds	172
VII.B.8 Etude comparative avec d'autres adsorbants	177
VII.B.9 Amélioration du pouvoir de rétention du kaolin par la bentonite	179
Références bibliographiques	
CONCLUSION GENERALE	181

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure chimique du triphénylméthane	11
Figure II.1	Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.	18
Figure II.2	a) illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces intrefeuillets b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite	19
Figure II.3	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaires hydratés	22
Figure II.4	Adsorption à l'équilibre et échange ionique	23
Figure II.5	Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel en fonction de la distance de la particule à la solution, d'après israelachvili	26
Figure II. 6	Localisation de l'eau dans les particules argileuses	27
Figure III.1	Centre d'enfouissement technique type.	34
Figure IV.1	Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.	44
Figure IV. 2	Exemple des étapes d'adsorption d'ions métalliques A^{2+} , d'une solution aqueuse, sur la surface d'un solide	45
Figure IV. 3	Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant	45
Figure IV. 4	Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption d'après Giles et coll	49
Figure V. 1	Représentation de l'effet de l'activation acide	64
Figure VI.1	Les différents types de bentonite obtenus après traitements	69
Figure VI.2	Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant	75
Figure VI.3	Schéma représentatif du principe d'absorptiométrie	77
Figure VI.4	Spectre d'absorption du bleu de méthylène ($\lambda_{\max} = 662.5\text{nm}$)	79
Figure VI.5	Spectre d'absorption du violet de gentiane ($\lambda_{\max} = 583.0\text{ nm}$)	80

Figure VII.A.1	Représentation de la variation du pH de la solution en fonction de la masse de la bentonite brute.	84
Figure VII.A.2	Détermination graphique du pH du point zéro charge.	84
Figure VII.A.3	Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de solution	85
Figure VII.A.4	Changement de la couleur des échantillons au cours du traitement thermique	86
Figure VII.A.5.a	Spectre RX de la bentonite naturelle	87
Figure VII.A.5.b	Spectres DRX de la bentonite naturelle (brute) et acide	89
Figure VII.A.6.a	Spectre IR de la bentonite Naturelle (brute)	94
Figure VII.A.6.b	Spectre IR de la Bentonite calcinée	95
Figure VII.A.6.c	Spectre IR de la Bentonite traitée par l'acide	96
Figure VII.A.6.d	Comparaison entre les spectres IR des trois types de Bentonites	97
Figure VII.A.7.a	Courbe thermopondérale de la bentonite Naturelle	101
Figure VII.A.7.b	Courbe thermopondérale de la bentonite naturelle et activée thermiquement	102
Figure VII.A.8.a	Clichés de la microscopie électronique de la bentonite naturelle à différents agrandissement	104
Figure VII.A.8.b	Clichés de la microscopie électronique de la bentonite calcinée à différents agrandissements	105
Figure VII.A.8.c	Clichés de la microscopie électronique de la bentonite traitée par l'acide à différents agrandissements	106
Figure VII.A.8.d	Visualisation à très petite échelle de la bentonite avant et après calcination en utilisant une métallisation en chrome	108
Figure VII.A.8.e	Résultat de l'analyse EDX de la bentonite naturelle	110
Figure VII.A.9.a	Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ sur les trois matériaux argileux	110
Figure VII.A.9.b	Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N ₂ sur les argiles pour la branche de $0.05 < P/P_0 < 0.3$	111
Figure VII.A.9.c	Représentation linéaires des diagrammes t-plot pour les trois argiles	113
Figure VII.A.9.d	Variation du volume cumulatif en fonction du diamètre des pores et distribution en volume de la taille des pores	115
Figure VII.A.9.e	Répartition du volume poreux sur les différentes classes des pores de la bentonite naturelle	116
Figure VII.A.9.f	Comparaison de la variation du volume poreux des trois argiles sur leurs différentes classes des pores	117
Figure VII.A.9.g	Répartition de la surface porale de la bentonite naturelle sur les différentes classes des diamètres des pores	118

Figure VII.A.9.h	Répartition de la surface porale de la bentonite traitée par H_2SO_4 sur les différentes classes des diamètres des pores	118
Figure VII.A.9.i	Répartition de la surface porale de la bentonite calcinée sur les différentes classes des diamètres des pores	119
Figure VII.B.1.a	Effet du temps de contact sur la rétention du cuivre par l'argile d'Ain Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b)	123
Figure VII.B.1.b	Effet du temps de contact sur la rétention du Zinc par la bentonite activée thermiquement	123
Figure VII.B.1.c	Effet du temps de contact sur la rétention du bleu méthylène (a) et du violet de Gentiane (b) par la bentonite activées à l'acide	124
Figure VII.B.1.d	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du cuivre par l'argile d'Ain Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b)	125
Figure VII.B.1.e	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Zinc par la bentonite activée thermiquement	126
Figure VII.B.1.f	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du bleu de méthylène par la bentonite activée à l'acide	126
Figure VII.B.1.g	Effet du rapport solide/liquide sur la capacité de rétention du cuivre par l'argile de Ain Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b)	128
Figure VII.B.1.h	Effet du rapport solide/liquide sur la quantité du cuivre adsorbée sur les deux argiles	129
Figure VII.B.1.i	Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Zinc par la bentonite activée thermiquement	129
Figure VII.B.1.j	Effet du rapport S/L sur la capacité de rétention et le rendement de décoloration du Violet de Gentiane par la bentonite activée à l'acide	130
Figure VII.B.1.k	Effet de la concentration initiale sur la rétention du cuivre par l'argile d'Ain Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b)	131
Figure VII.B.1.l	Effet de la concentration initiale sur la rétention du Zinc par la bentonite activée thermiquement	132
Figure VII.B.1.m	Effet de la concentration initiale sur la rétention du bleu de méthylène (a) et du violet de Gentiane (a) par la bentonite activée à l'acide	132
Figure VII.B.1.n	Effet du pH de la solution sur la rétention du cuivre par l'argile d'Ain Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b)	134
Figure VII.B.1.o	Effet du pH de la solution sur la capacité et le rendement d'élimination du Zinc par la bentonite activée thermiquement	134
Figure VII.B.1.p	Diagramme de répartition des espèces du Zinc en fonction du pH	136
Figure VII.B.1.q	Evolution du pH avant adsorption en fonction du pH après adsorption	136
Figure VII.B.1.r	Effet du pH de la solution sur la capacité et le rendement de rétention du bleu de méthylène par la bentonite activée à l'acide	137

Figure VII.B.1.s	Mécanisme de fixation du bleu de méthylène sur la diatomite proposé par Al Ghouti et al	138
Figure VII.B.1.t	Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du violet de Gentiane par la bentonite activée à l'acide	139
Figure VII.B.2.a	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre (a) et du pseudo 2 ^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Cuivre sur l'argile d'Aïn Smara activée thermiquement.	142
Figure VII.B.2.b	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre (a) et du pseudo 2 ^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Cuivre sur la bentonite activée thermiquement.	143
Figure VII.B.2.c	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre (a) et du pseudo 2 ^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Zinc sur la bentonite activée thermiquement.	143
Figure VII.B.2.d	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre (a) et du pseudo 2 ^{ème} ordre (b) de l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite activée à l'acide	144
Figure VII.B.2.e	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre (a) et du pseudo 2 ^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Violet de gentiane sur la bentonite activée à l'acide	144
Figure VII.B.2.f	Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cuivre (a) et du zinc (b) sur la bentonite activée thermiquement	146
Figure VII.B.2.g	Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du BM (a) et du VG (b) sur la bentonite activée à l'acide	147
Figure VII.B.3.a	Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de langmuir appliqué à l'adsorption du Cuivre sur l'argile d'Ain Smara activée thermiquement.	151
Figure VII.B.3.b	Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de langmuir appliqué à l'adsorption du Cuivre sur la bentonite activée thermiquement.	152
Figure VII.B.3.c	Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de langmuir appliqué à l'adsorption du Zinc sur la bentonite activée traitée thermiquement.	153
Figure VII.B.3.d	Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de langmuir appliqué à l'adsorption du BM sur la bentonite traitée par l'acide	154
Figure VII.B.3.e	Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de langmuir appliqué à l'adsorption du VG sur la bentonite traitée par l'acide	155
Figure VII.B.3.f	Application de la forme linéaire du modèle de Freundlich aux différents systèmes étudiés	158
Figure VII.B.3.g	Application des formes non linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich aux différents systèmes étudiés	159
Figure VII.B.3.h	Facteur de séparation de l'adsorption du zinc sur la bentonite traitée thermiquement	161
Figure VII.B.3.i	Modèle de Temkin et Dubinin Raduskevich pour l'adsorption du Zinc sur la bentonite traitée thermiquement	164

Figure VII.B.4.a	Effet de la température sur l'élimination du: (1) : Cu^{2+} sur l'argile d'Aïn Smara calcinée (2) : Zn^{2+} sur la bentonite calcinée (3) : BM sur la bentonite traitée à l'acide (4) : VG sur la bentonite traitée à l'acide	166
Figure VII.B.4.b	Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (1) : Cu^{2+} sur l'argile d'Aïn Smara calcinée (2) : Zn^{2+} sur la bentonite calcinée (3) : BM sur la bentonite traitée à l'acide (4) : VG sur la bentonite traitée à l'acide	168
Figure VII.B.5.a	Effet de la force ionique sur la rétention du zinc et du Violet de gentiane par la bentonite traitée thermiquement et activée à l'acide respectivement	170
Figure VII.B.5.b	Effet de sel (NaCl) sur le % de décoloration du Violet de gentiane par la Bentonite activée	171
Figure VII.B.6.a	Affinité de la bentonite activée thermiquement vis-à-vis des métaux lourds étudiés individuellement (a) et mélangés (b)	173
Figure VII.B.6.b	Comparaison des taux d'élimination du Cuivre, Zinc et Cadmium par adsorption sur la bentonite activée thermiquement pour certains temps de contact	174
Figure VII.B.7.a	Elimination du colorant Violet de Gentiane par différents adsorbants	177
Figure VII.B.7.b	Comparaison des taux d'élimination du violet de gentiane par les différents adsorbants testés	178
Figure VII.B.8.a	Effet du %massique de la bentonite ajoutée sur la capacité de rétention du VG	179
Figure VII.B.8.b	Effet de l'ajout de la bentonite au kaolin sur le taux de décoloration du VG pour certains temps d'agitation	180

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Effets néfastes de Cuivre et du Zinc sur l'homme, les animaux et les végétaux	8
Tableau I.2	Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des métaux lourds des installations de déversement industrielles en en Algérie	9
Tableau I.3	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	10
Tableau I.4	Classification chimique et tinctoriale des colorants	11
Tableau I.5	Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients	14
Tableau I.6	Quelques propriétés physico-chimiques et risques toxiques du Bleu de Méthylène et du violet de Gentiane	16
Tableau IV.1	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	43
Tableau IV.2	Quelques isothermes d'adsorption à deux et à trois paramètres	51
Tableau V.1	Adsorbants végétaux employés pour la récupération des métaux	54
Tableau V.2	capacité d'adsorption de certaines argiles	57
Tableau VII.A.1	Composition chimique de la bentonite naturelle	81
Tableau VII.A.2	Quelques caractéristiques de la bentonite naturelle.	82
Tableau VII.A.3	Résultats de l'analyse élémentaire de la bentonite traitée thermiquement à différentes températures.	84
Tableau VII.A.4.a	Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses de la bentonite naturelle	87
Tableau VII.A.4.b	Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des impuretés de la bentonite naturelle	87
Tableau VII.A.5	Principales bandes d'absorption IR des bentonites étudiées	92
Tableau VII.A.6	Comparaison des pertes en masse des deux types de bentonite	102
Tableau VII.A.7	propriétés de surface obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de N ₂ sur les trois argiles	113
Tableau VII.B.1	Pourcentage d'élimination des métaux lourds par les argiles traitées thermiquement pour certains temps de contact.	125
Tableau VII.B.2	Pourcentage d'élimination des colorants par la Bentonite activée à l'acide pour certains temps de contact.	125

Tableau VII. B.3	Comparaison entre le rendement de décoloration du BM pour différentes vitesses d'agitation.	127
Tableau VII. B.4	Pourcentage d'élimination du Violet de Gentiane sur la Bentonite activée pour certains temps de contact.	131
Tableau VII. B.5	Constantes de vitesse des deux cinétiques PFO et PSO pour l'adsorption du BM et Cu^{2+} sur les argiles.	145
Tableau VII. B.6	Constantes cinétiques des modèles PFO, PSO et Elovich pour l'adsorption du Zinc sur la bentonite activée thermiquement.	147
Tableau VII. B.7	Constantes cinétiques des modèles PFO, PSO et Elovich pour l'adsorption du Violet de gentiane sur la bentonite activée chimiquement.	148
Tableau VII. B.8	Temps nécessaires pour atteindre certains avancements du processus d'adsorption	149
Tableau VII. B.9	Paramètres du modèle de Langmuir obtenus en utilisant ses différentes formes linéaires appliquées aux systèmes étudiés	156
Tableau VII. B.10	Comparaison entre la forme linéaire et la forme non linéaire des deux modèles de Langmuir et Freundlich.	160
Tableau VII. B.11	Signification des valeurs du facteur de séparation R_L	161
Tableau VII. B.12	Constantes des isothermes d'adsorption du zinc sur la bentonite.	164
Tableau VII. B.13	Paramètres thermodynamiques pour chaque système adsorbant-adsorbant.	169
Tableau VII. B.14	Paramètres physico-chimiques des trois métaux étudiés.	175

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis longtemps, notre planète n'a cessé d'être considérée comme un réservoir inépuisable de matières premières. Cependant, l'exploitation croissante, excessive et surtout anarchique de ce réservoir l'a transformé en une décharge riche d'effluents très toxiques et de déchets de toutes sortes. En effet, les activités humaines portant sur l'extraction, la transformation et l'utilisation de cette matière première constituent donc une source indiscutable de déchets domestiques, industriels et agricoles courant ainsi un risque fatal à l'homme et à l'environnement. Le constat aujourd'hui est dramatique, des régions entières dans le monde ont été dévastées, de nombreux cours d'eau, lacs et nappes souterraines ont été pollués, une pollution que la nature a du mal à résorber.

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Par ailleurs, la pollution de l'eau a pris la très grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que les détergents et les colorants qui se trouvent concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile, papèterie, tannerie etc., ou de natures métalliques, tels que le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb, qui sont même à l'état de traces, peu ou non-biodégradables et toxiques, présentant ainsi des effets néfastes sur la flore la faune et l'homme lui-même

Afin de minimiser les dommages possibles pour la santé humaine et l'environnement découlant de ces effluents, différents types de technologies de traitements telles que l'adsorption, l'oxydation chimique, la coagulation-floculation, la flottation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et les technologies de traitements biologiques (aérobies ou anaérobies) ont été utilisées. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus signifiants : la composition de l'effluent, le type de la réutilisation, la qualité des besoins et la dimension de l'installation.

Parmi ces processus, l'adsorption est une technique qui a fait ses preuves dans le traitement des effluents aqueux. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif en dépit de son coût de production et de ses difficultés de régénération. Récemment, beaucoup d'autres adsorbants moins onéreux ont été testés tel que : le kaolin, la moelle des déchets de coco, les algues, les biomasses microbiennes, la tourbe, les cendres volantes, les matériaux siliceux, les argiles, les épluchures des légumes et des fruits et les déchets agricoles.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques sur ces surfaces et l'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles et adsorbantes très particulières.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants naturels, compétitifs au charbon actif, à base d'argiles disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de leur exploitation facile et peu coûteuse.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination de certains polluants organiques (colorants cationiques) et inorganiques (métaux lourds), à partir des solutions aqueuses synthétiques, par une argile locale abondante provenant d'Aïn Smara et une bentonite sodique de Maghnia. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques ces matériaux argileux trouvent leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées, aussi ils jouent un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer des barrières étanches d'imperméabilisation lors du confinement des déchets industriels dans les centres d'enfouissement techniques (C.E.T). Des essais en batch on été réalisés afin d'examiner le pouvoir sorptionnel de ces argiles, avant et après traitements thermique et/ou chimique, vis-à-vis de la rétention de ceratins ions métalliques et colorants. Les effets des traitements d'activation sur la composition des argiles ainsi que sur leurs propriétés structurales et de surface ont été aussi examinés dans cette étude.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire se situe dans ce cadre. Pour mener à bien ce manuscrit nous l'avons divisé en trois parties, qui s'organisent en sept chapitres dans l'ensemble :

Après une introduction générale qui pose la problématique et montre l'objectif de ce travail, la première partie théorique est constituée de quatre chapitres :

Le chapitre un, a été consacré à une présentation des différentes sources de pollution des eaux par les métaux lourds et les colorants, leurs toxicité ainsi que les normes de déversement de leurs rejets. Les différentes méthodes de traitement de ce type d'effluents liquides ont été aussi présentées. Une simple spécification pour le Cuivre, le Zinc, le Bleu de Méthylène et le Violet de Gentiane, éléments considérés dans ce travail, a été brièvement exposée à la fin de ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, certaines notions de base sur les argiles, leurs structures, origines et propriétés ont été définies, ainsi que leurs applications dans le domaine de la protection de l'environnement.

Le troisième chapitre a visé comme objectif de présenter un aperçu sur la gestion des déchets industriels dans les centres d'enfouissement techniques et l'utilisation des argiles dans l'imperméabilisation des fonds des décharges contrôlées. Les problèmes rencontrés pour la gestion des C.E.T en Algérie ont été aussi exposés et discutés.

Le quatrième chapitre concerne une présentation de la théorie d'adsorption, ses types, son mécanisme et les différents modèles décrivant ses équilibres.

Comme deuxième partie, qui constitue le cinquième chapitre pour ce manuscrit, on a vu utile de faire une mise au point d'une synthèse bibliographique de certains travaux scientifiques de recherches réalisés et publiés dans le cadre de l'élimination des métaux lourds et des colorants par différents types d'adsorbant. Quelques traitements d'activation physiques et chimiques des argiles appliqués dans le domaine de dépollution des eaux usées ont également été abordés.

La troisième et la dernière partie de cette thèse a été consacrée à la partie pratique, qui est articulée essentiellement autour de deux chapitres :

Le sixième chapitre a été réservé à la présentation des matériaux argileux utilisés dans ce travail ainsi qu'aux différentes méthodes d'analyses et de caractérisation. Les procédures expérimentales mises en œuvre au laboratoire ont d'ailleurs été détaillées.

Tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ont été regroupés et interprétés avec détails dans le septième chapitre qui constitue la partie cruciale de ce manuscrit.

A la fin de notre mémoire et pour conclure, un bilan des principaux résultats acquis au cours de ce travail a été développé suivi de la présentation de certaines perspectives de recherche pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la rétention des polluants toxiques par les argiles ainsi que leurs applications dans les C.E.T.

Chapitre I.

Pollution par les métaux

lourds et les colorants

CHAPITRE I

POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS ET LES COLORANTS

I.1 Pollution des eaux

I.1.1 Définition

Polluer l'eau d'une réserve superficielle ou profonde [1], c'est modifier ses caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en y rejetant certaines substances soit à l'état solide (matières en suspension), soit à l'état dissous, susceptibles :

- de perturber, à plus ou moins longue échéance, l'équilibre biologique du milieu en rendant toute vie animale et végétale aléatoire ;
- de rendre l'eau impropre à toute réutilisation ultérieure (production d'eau destinée à la consommation humaine, usage industriel...).

I.1.2 Origine et cause de la pollution

Les pressions importantes qui s'exercent sur les réserves d'eau douce dans diverses régions du monde contribuent à une détérioration préoccupante de leur qualité. Celles-ci résultent d'activités anthropogéniques (domestiques, industrielles, agricoles et touristiques) produisant des eaux usées rejetées dans le milieu naturel directement ou par l'intermédiaire d'un système de collecte avec ou sans traitement. Les eaux usées se répartissent en trois grandes catégories [2].

d) Les eaux résiduaires domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en (i) « eaux ménagères », ayant pour origine les salles de bains et les cuisines, qui sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, etc. et (ii) « eaux vannes » comprenant les rejets des toilettes. Ces dernières sont chargées de diverses matières organiques azotées et de germes.

e) Les eaux résiduaires industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques, leurs caractéristiques variant d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, elles peuvent contenir des substances dangereuses telles que micropolluants organiques et minéraux. Dès lors, une politique d'assainissement des eaux résiduaires industrielles est importante car les effluents chargés en pollution ne sont pas toujours compatibles avec le système d'épuration public destiné à l'assainissement des effluents urbains. Enfin, la présence d'éléments indésirables peut dégrader la qualité des boues d'épuration et interdire leur valorisation en agriculture.

f) Les eaux pluviales ou de ruissellement

Elles peuvent être à l'origine de pollutions importantes notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, de résidus déposés sur les toitures et les voiries (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux...). En outre, lorsque le système d'assainissement est « unitaire », les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement « délestage » de ce mélange pollué dans le milieu naturel. Enfin, dans les zones urbaines, les surfaces construites rendent les sols imperméables, ajoutant au risque de pollution celui d'inondation.

Traditionnellement, on différencie les apports ponctuels, où les sources de pollution sont clairement identifiées, tels que rejets d'effluents industriels, urbains et pollution accidentelle, des sources diffuses liées principalement aux activités agricoles et aux retombées atmosphériques. Il est important de mentionner que certains polluants (par exemple, les métaux) sont présents naturellement à l'état de trace dans les sols et peuvent être lixiviés par de simples processus érosifs [2].

Dans tout ce qui suit, sont succinctement données quelques généralités sur les métaux lourds et les colorants, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés l'élimination de ce type de polluants organiques et colorés sont également évoqués.

I.2 Les Métaux lourds

I.2.1 Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie... [3].

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) [4].

L'appellation « métaux lourds » est entrée dans les usages et dans de nombreuses législations.

I.2.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [5].

I.2.3 Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse [5]. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocive pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc. ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques [6].

I.2.4 Toxicité des métaux lourds

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à

la vie. La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et, enfin de leur toxicité [4]. Cependant les métaux lourds, à plus forte concentration, sont dangereux pour les systèmes vivants car ils sont non dégradables dans le temps, ont des effets cumulatifs sur les organismes vivants et se concentrent au cours des transferts de matières dans les chaînes trophiques [7].

L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands [8]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [9].

c) Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau 3 donne les informations sur la toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants :

Tableau I.1 : Effets néfastes de Cuivre et du Zinc sur l'homme, les animaux et les végétaux [10, 11].

Espèce	Forme	Effets écologiques	Effets possibles sur la santé de l'homme	
			Effet aigu	Effet chronique
Cu	- En suspension - Dissous (Cu ⁺ et Cu ²⁺)	-Toxique à des doses inférieures à 1 mg/L. - Diminution de l'activité photosynthétique. - Altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte.	- Brûlure épigastrique, nausée, vomissement, diarrhée, - Une induction d'anémie hémolytique, - Allergie par contact avec la peau	- La maladie de Wilson (accumulation de cuivre dans le foie, le cerveau et les reins dont résulte une anémie hémolytiques et des malformations neurologiques.
Zn	- Soluble Zn ²⁺ - forme colloïdale	- Toxicité aiguë pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/L - Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	- Crampes d'estomac, diarrhée - Vomissement, nausée, fièvre - Irritations, anémies	- Endommagement du pancréas. - Perturbation du métabolisme des protéines. - Disfonctionnement lent du foie.

d) Normes de déversement

Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés et en voie de développement ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [12] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau I.2 : Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des métaux lourds des installations de déversement industrielles en Algérie [12].

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration [mg/l]	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

I.3 Les Colorants

I.3.1 Introduction

Le première colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), à été obtenu par Perkin en 1856 [13]. La plupart des colorant sont issus de cinq matières premières fondamentales benzène, toluène, xylène, naphthalène, anthracène, initialement toutes extraites de l'huile. Les progrès technologiques actuels permettent de les synthétiser, en majorité à partir de pétrole [14].

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [15]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le *Colour Index* sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance, ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acid Orange 7*) [16].

I.3.2 Définition

Les colorants sont des substances fortement colorées, naturelles ou synthétiques, en général organiques, qui interagissent avec le milieu dans lequel elles sont introduites, et le

colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [17]. Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés.

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer durablement au support sur lequel il est appliqué ; il doit donc posséder un groupement qui lui confère la couleur : *groupement chromophore*. Et un autre groupement qui lui permet une fixation permanente sur la substance à teindre : c'est le groupement *auxochrome* (c'est un groupement salifiable qui se présente dans la solution du colorant sous forme de sel de sodium, de calcium, de chlorure ou de sulfate). Les composés organiques contenant un chromophore sont des chromogènes.

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau ci suivant :

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [16].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3.3 Classification des colorants

Les principes des classifications les plus couramment rencontrées dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture et sur la nature de sa fixation [15].

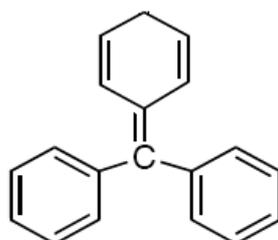
Tableau I.4 : Classification chimique et tinctoriale des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
- Colorants azoïques	- Colorants acides ou anioniques
- Colorants anthraquinoniques	- Colorants basiques ou cationiques
- Colorants de triphénylméthane	- Colorants de cuve
- Colorants indigoïdes	- Colorants à complexe métallique
- Colorants phtalocyanines	- Colorants réactifs
- Colorants au soufre	- Colorants développés ou azoïques insolubles

Partant de ces deux classifications, dans cette partie du chapitre, on ne s'intéresse qu'à la famille des colorants triphénylméthanes pour le premier type d'une part, et aux colorants basiques (cationiques) pour la classification tinctoriale d'autre part, car les colorants testés dans notre travail appartiennent à ces deux familles. Une présentation détaillée du Bleu de Méthylène et du Violet de Gentiane est exposée à la fin de ce chapitre.

a) *Les colorants triphénylméthanes*

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (voir figure I.1). Ils constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [15].

**Figure I.1** Structure chimique du triphénylméthane [15].

b) Les colorants cationiques (ou basiques)

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [15].

I.3.4 Impacts environnementaux et toxicité des rejets colorés**a) Pollution engendrée par les colorants**

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître une pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [19].

b) Toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [20].

Les groupements cancérogènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

c) Procédés d'épuration des rejets colorés

De nombreuses industries (textiles, papeteries, agroalimentaire, plastique,) sont de grands consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques, généralement synthétiques et toxiques, pour colorer leurs produits. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants.

En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer un facteur de risque pour notre santé et des nuisances pour notre environnement.

C'est pour cette raison qu'il est primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter et décolorer des effluents pollués :

- La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un prétraitement primaire spécifique (coagulation/floculation), puis vers un traitement secondaire biologique (lagunage).
- La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées, comme le procédé d'oxydation de la couleur (ozonation, POA : Procédés d'Oxydation Avancée), les procédés membranaires (ultrafiltration) et l'adsorption [21].

Le tableau 1.2, ci-dessous, regroupe les avantages et les inconvénients de certains procédés utilisés dans le traitement des rejets colorés.

Tableau I. 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [22].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes	<ul style="list-style-type: none"> • Équipement simple • Décoloration relativement rapide • Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de boues • Adjonction de produits chimiques nécessaire • Fonctionnement onéreux • Coagulants non réutilisables • Réduction spécifique de la couleur • Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation simple et rapide • Pas d'addition de produits chimiques • Faible consommation énergétique • Réduction de la couleur • Grands volumes traités • Investissement important • Sélectif 	<ul style="list-style-type: none"> • Encrassement rapide des membranes • Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction efficace de la couleur • Technologie simple • Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants • Investissement et coûts de Fonctionnements élevés • Lent et limité en volume 	<ul style="list-style-type: none"> • Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible • Sélectif • Formation de boue • Ozone • Traitement de gros volumes • Diminution nette de la coloration • Investissements et coûts de fonctionnements très élevés • Efficacité limitée pour certains colorants
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Réactif de Fenton • Chloration 	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration rapide et efficace • Opération simple • Oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Produits d'oxydation inconnus • Coûts élevé • Produits d'oxydation inconnus • Formation de sous produits.
Réduction chimique	Chlorure d'étain, hydrosulphite	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration efficace des azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'amines aromatiques • Dégradation incomplète
Procédés Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Aérobie • Anaérobie 	<ul style="list-style-type: none"> • Approprié pour les colorants Insolubles • Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction • Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site 	<ul style="list-style-type: none"> • Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction • Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site • Spécifique à certains colorants • Décoloration variable • Grandes quantités de boue générées • Besoins énergétiques importants • Produits de dégradation inconnus • Beaucoup de produits toxiques non dégradés • Nécessite des grands réservoirs d'aération

I.3.5 Propriétés physico-chimiques et domaine d'utilisation des deux colorants testés

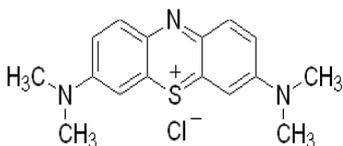
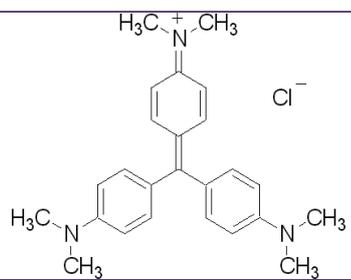
Comme il a été déjà mentionné auparavant les deux colorants testés, le Bleu Méthylène (BM) et le Violet de Gentiane (VG) font partie de la famille des colorants basiques (cationiques).

Le choix de l'utilisation de ces deux colorants dans notre travail répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Facilité d'analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- Tension de vapeur faible.
- Effets toxiques

L'ensemble de certaines de leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques est récapitulé dans le tableau IV.2 :

Tableau I.6 : Quelques propriétés physico-chimiques et risques toxiques du Bleu de Méthylène et du violet de Gentiane [23, 24, 25, 26].

Propriétés physico-chimiques		
Nom usuel	Bleu de Méthylène	Violet de Gentiane
Aspect	Poudre de couleur vert foncé	Solide poudreux vert foncé
Structure		
Nom IUPAC	Chlorure de bis- diméthylamino- 3,7 phenazathionium	Chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Code	(CI 52015) : Basic Blue 9	(CI 48770) : Violet Base 3
Masse molaire	319,852 g mol ⁻¹	407,97 g mol ⁻¹
Solubilité	Solubilité élevée dans l'eau : 40 g/l à 25°C Soluble dans l'éthanol et le chloroforme	Soluble dans l'eau : 4 g/l à 25°C Soluble dans l'alcool
Virage de la couleur	incolore dans un pH acide et bleu pale dans un milieu basique	indicateur coloré, jaune à un pH inférieur à 1,6 et 1,8 et violet au delà.
Utilité	Indicateur coloré redox Colorant histologique, antiseptique ; Aquaquariophilie Coloration du papier	Textile Colorant en bactériologie et en histologie
Risques et toxicité		
Identification des dangers	Peut causer des irritations gastro-intestinales, des vomissements et diarrhée L'exposition excessive au bleu de méthylène peut entraîner un problème cardiaque.	Nocif en cas d'ingestion. Effet cancérogène suspecté - preuves insuffisantes. Risque de lésions oculaires graves. Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
Risques particuliers	Concentration limite maximale dans les aliments <0.4 ppm	Combustible. Conserver éloigné de sources d'ignition. En cas d'incendie, des vapeurs toxiques peuvent se former.

Références bibliographiques

- [1] Raymond Desjardins. «Le traitement des eaux ». Edition de l'école polytechnique de Montréal ; 2^{ème} édition. (1990).
- [2] François Ramade. «Dictionnaire Encyclopédiques de l'Ecologie et des Sciences de l'Environnement », 2^{ème} Edition, DUNOD (2002).
- [3] Partrick Duverneuil. Bernard Fenouillet, Christine Chaffot. «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents » ; Edition Lavoisier, (1997).
- [4] Diard Pascale. Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat de l'INSA, Lyon, France, (1996).
- [5] Mirghffari N. Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France (1998).
- [6] Crine M. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, N°. 561 (1993) 3-19.
- [7] Morgan J. J. and Stumm W. Chemical process in the environnement, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [8] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D. Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N°.222 (1983) 53-55.
- [9] Valérie Laforest. Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne (1999).
- [10] James W. Moore. Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities. Springer-verlag, New York, (1991).
- [11] Règlement les rejets effluents liquides industriels. Journal officiel de la République Algérienne. Décret exécutif N°93-160 Du 10 Juillet (1993).
- [12] M. Biswas, A. Biswas. Désertification Pergamon Press, Oxford, (1990).
- [13] M. R. Hedyatulah . Colorants synthétiques ; presse université de France, (1976).
- [14] Jean Meybeck. « Les colorants, des presses universitaires de France, que sais-je ? », Vendôme (France), (1963).
- [15] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists, Revised third edition, UK, (1975).
- [16] Fghire Rachid, Elbouhali Hamid, Esshaimi Mouhsine, Khouhaddo. Caracterisation d'un Colorant Naturel. Université Cady Ayyad de Marrakechecam. (2006).
- [17] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [18] M. Maes. « Les résidus industriels ». Edition EMETED, Paris (1999)

- [19] Duclos Denis ; La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers, Paris, (1989).
- [20] Benabdessalem. A. «Cours d'écologie» ; USTHB, OPE. (1989)
- [21] Gregorio Crini et Pierre-Marie Badot. «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique», Presse universitaire de Franche – Comté (2007).
- [22] Nour BOUANIMBA. Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Magister en chimie ; Université Mentouri Constantine. (2009).
- [23] Report of the National Toxicology Program; EXECUTIVE SUMMARY OF SAFETY AND TOXICITY INFORMATION: METHYLENE BLUE; CAS Number 61-73-4/7220-79-3; November 30, (1990).
- [24] Fiche de données de sécurité du Violet Gentiane, selon 1907/2006/CE, Article 31, CARLO ERBA reagent, 2009.
- [25] Marcel Lecompte. Fiche technique du Violet de Gentiane. Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B.
- [26] www.sigmaaldrich.com; site web, dernière consultation : 29/08/2012.

Chapitre II.

Les Argiles : Structures et **Caractéristiques**

CHAPITRE II

LES ARGILES : STRUCTURES ET CARACTERISTIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, la structure et les propriétés des matériaux argileux en général, afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que de la bentonite. Certaines applications des argiles sont aussi exposées à la fin du chapitre y compris leurs utilisations comme barrières étanches d'imperméabilisation.

II.1. Origine et définition des argiles

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes *argiles* et *minéraux argileux* (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [1].

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [2]. Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. D'après Clarke et Washington, les roches à grain fin argileuses (argiles, schistes, marnes) formeraient à elles seules 82% des roches sédimentaires, contre 12% de sables et de grès et 6% seulement de calcaires [3].

Le terme « *argile* » trouve son origine dans le mot grec « *Argilos* » dérivé de « *Argos* » qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : « *Argilla* ». Cette dénomination découlerait de la couleur blanche du matériau utilisé en céramique par nos ancêtres [4]

La première définition scientifique de l'argile date de 1546. Se sont succédées, ensuite des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [5]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [6]. Malheureusement, aujourd'hui encore, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire de faire des choix.

En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [6].

II.2. Structure et classification des minéraux argileux

II.2.1. Structure des argiles

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates : empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de tétraèdres (T) silicieux SiO_4^- et d'une couche d'octaèdre (O) alumineux ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (Figure 1)

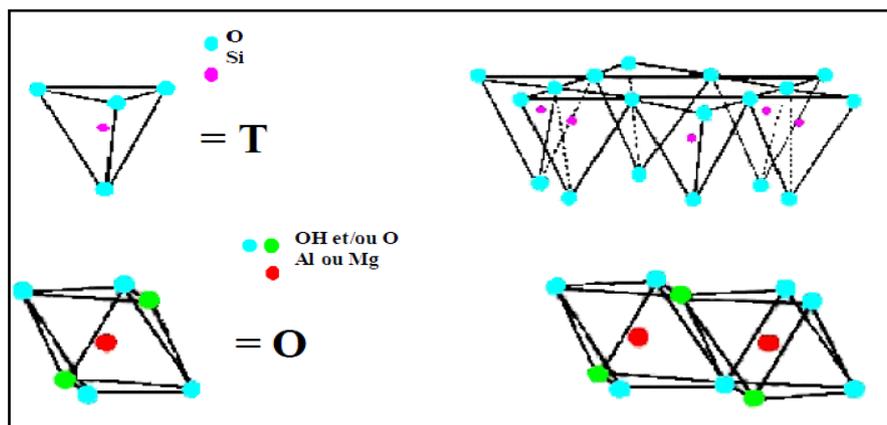


Figure II.1 Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [7]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure

est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [7].

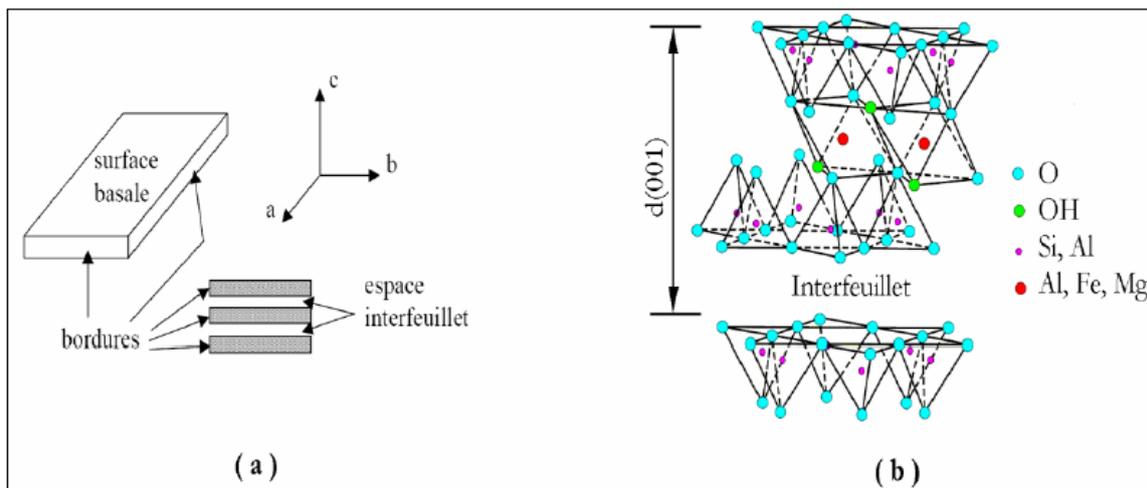


Figure II.2 : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite [8].

II.2.2. Classification des argiles

Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de *Pédro* (1994) [9], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

a) *minéraux à 7 Å* : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å.

Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type *Kaolinite* et les familles voisines *dickite*, *nacrite* et *halloysite*. Dans la *Kaolinite* les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

b) minéraux à 10 Å : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type *smectites* (figure III.2) et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

c) minéraux à 14 Å : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique liée (couche de brucite, $Mg(OH)_2$ avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:2. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite.

d) minéraux interstratifiés : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de types smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-Kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica et l'illite- montmorillonite [9, 10].

II.3. Principales propriétés et caractéristiques des argiles

Les propriétés donnant aux argiles des spécificités bien définies sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques. Les plus importantes sont :

II.3.1. Propriétés de gonflement

Les forces d'origine électrostatique ou de type Van der Waals qui maintiennent les feuilles liées sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration indépendamment de l'eau, d'espèce volumineuse organique ou minérale [11].

Toutes les argiles sont capables d'adsorber l'eau mais seulement quelques unes sont capables d'absorber l'eau et augmenter leur volume. L'absorption est l'incorporation de molécules à l'intérieur d'un grain, alors que, l'adsorption est l'addition de molécules d'eau sur la surface du grain. Les smectites par exemple, absorbent l'eau entre les feuillets de leur structure et en plus elles changent de volume ; les smectites ont la propriété de gonflement.

Il faut signaler que seulement certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau ou de cations volumineux. Ces derniers modifient la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, les smectites par exemple, absorbent l'eau entre les feuillets de leur structure et en

plus elles changent de volume. Elles offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses [7, 12].

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer d'eau. C'est grâce à cette propriété particulière que les argiles pontées ont connue le jour [7].

II.3.2. Capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par kg (cmole.kg^{-1}) ce qui est une traduction dans le système des unités internationales des milliéquivalents pour 100 g (meq) traditionnellement utilisés depuis plusieurs décennies. L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone interfoliaires) des cristaux [10].

Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [8] :

a) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [Caillère *et al.* (1982)], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles [8]. La CEC interne reflète donc le déficit de charge des feuillets [10].

b) Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. Langmuir a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite [8].

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système [8]. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

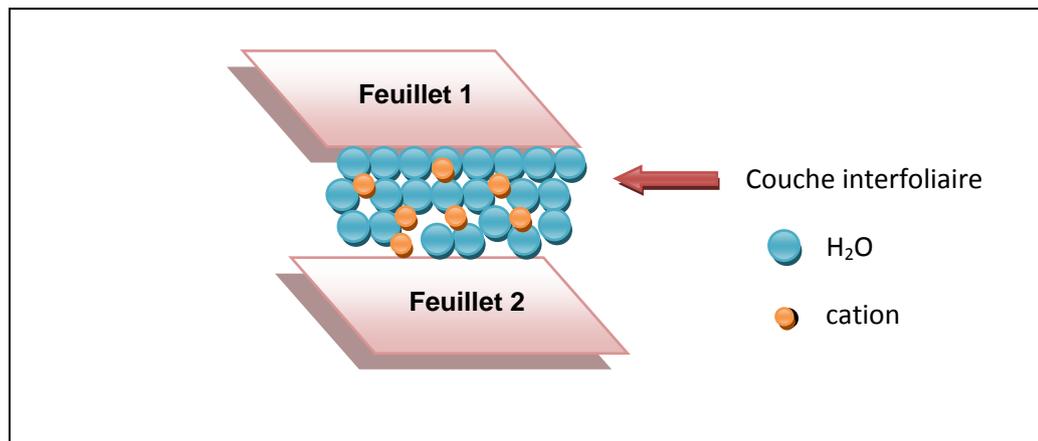


Figure II.3 Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaires hydratés

II.3.3. Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles des autres minéraux de même taille mais de forme différentes. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface [13]. C'est pour cette raison ces dernières sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique. L'estimation de cette surface se fait par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) par adsorption physique de l'azote gazeux à une température égale à 77 K (-196°C) (voir Chapitre IV)

II.3.4. Réactivité

La « réactivité » des argiles correspond à des réactions de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et inorganiques. Ces réactions peuvent être couplées ou non à des réactions d'oxydation. La réactivité des argiles

dépend donc du pH et de la composition chimique de la solution, ainsi que de la stabilité des espèces chimiques de surface qui se forment durant les réactions.

➤ **Charge des surfaces argileuses**

On appelle site une entité chimique de la surface susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, anions, molécules neutres...).

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge [7] :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif ;
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus de Si-OH et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les anions OH^- se lient davantage que les cations H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro charge » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

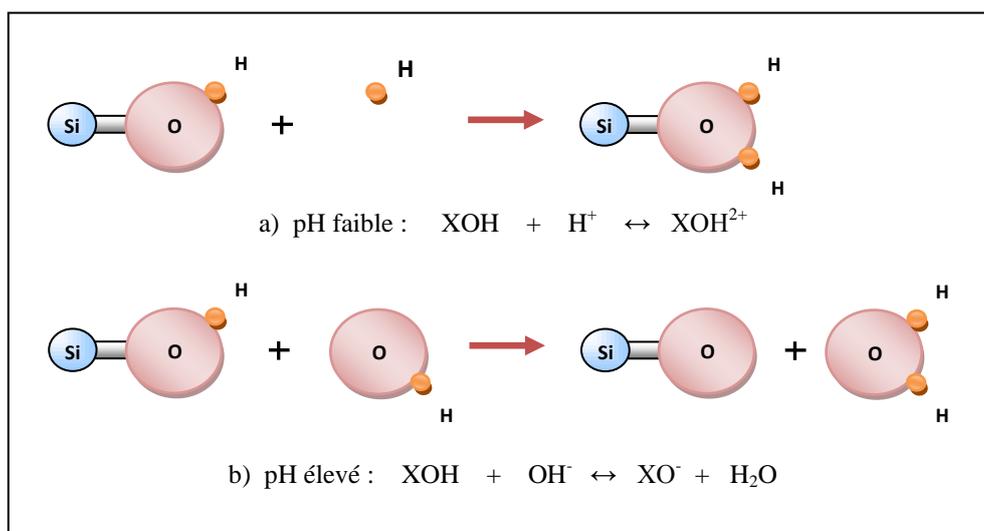
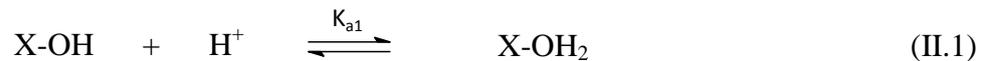


Figure II.4 Adsorption à l'équilibre et échange ionique

Le caractère acido-basique de ce type de sites est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) comparé à celui des oxydes minéraux, peut être résumé selon deux cas [14]:

1. l'acido-basité au sens de Brønsted

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes (II-1) et (II-2) :



où K_{a1} et K_{a2} sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce X-OH^{2+} qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est X-O^- . En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en X-OH^{2+} et X-O^- sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante (II-3) :

$$pH_{(P.C.N)} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad (\text{II.3})$$

2. l'acido-basité au sens de Lewis

S'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Brønsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant (I-4) :



D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brønsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH^- pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide ($\text{Si-O}^-/\text{H}^+$). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H^+ ou des ions hydroxyle OH^- [14].

II.3.5. Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

➤ *Notion de la double couche*

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes...

D'après le modèle de Gouy-Chapman [15] (voir Figure II.5), des smectites sont mises en solution. Si la concentration en smectites est faible, ils se dispersent en formant une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques. Par contre, en solution, il y aura isolement de ces dernières ; et vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés, créant ainsi un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles, un gradient va s'établir et les cations auront tendance à diffuser vers la solution. Ce gradient de diffusion va s'amenuisant avec la distance jusqu'à l'équilibre avec la solution, créant ainsi deux couches : une couche négative à la surface, et l'autre positive juste à côté.

L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité. Il faut noter que l'augmentation de la teneur en argiles provoquera la compression de la couche de Gouy, et la diffusion est moins prononcée. Si on l'augmente encore, l'attraction électrostatique peut permettre aux particules de s'associer, avec éventuellement floculation et

sédimentation. Ainsi la stabilité d'une suspension d'argile est influencée par sa capacité d'échanges d'ions, par la nature des ions fixés et par le degré de la salinité de l'eau où elle est plongée.

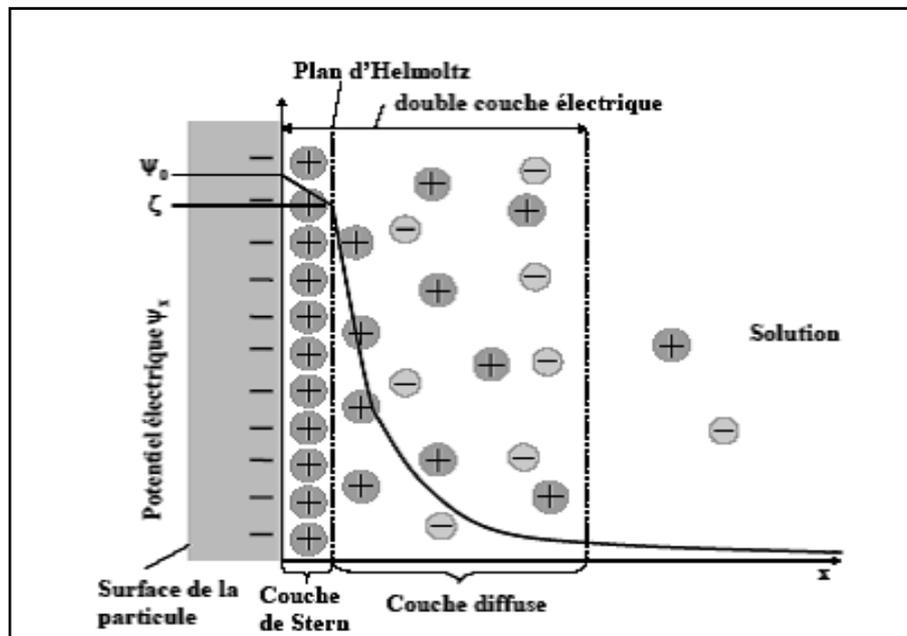


Figure II.5 Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la particule à la solution, d'après Israelachvili [16].

II.4. Différents types d'eau dans les argiles

Le caractère dipolaire de la molécule d'eau lui confère la propriété d'être attirée par l'intermédiaire de ses extrémités positives à la surface négative des minéraux argileux. Cette attraction modifie les propriétés hydrodynamiques de l'eau et cela dépend de la distance entre les molécules d'eau et la surface argileuse [17].

Trois types d'eau, existant dans la matrice argileuse, peuvent être distingués :

a) L'eau libre : remplissant les macropores entre les particules : elle peut être éliminée par séchage à l'étuve à une température de 105 °C [17].

b) L'eau liée : occupant les espaces interfeuilletés par des interactions chimiques et électriques : elle a besoin d'une température élevée de 200 °C pour être évacuée. Sa densité et surtout sa viscosité sont plus élevées que celles de l'eau libre. Sa quantité totale dépend de la surface spécifique, de la densité de charge et de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux.

c) *L'eau cristalline* : se situe au niveau des feuillets argileux et a besoin d'une température de 550 °C pour être éliminée [17].

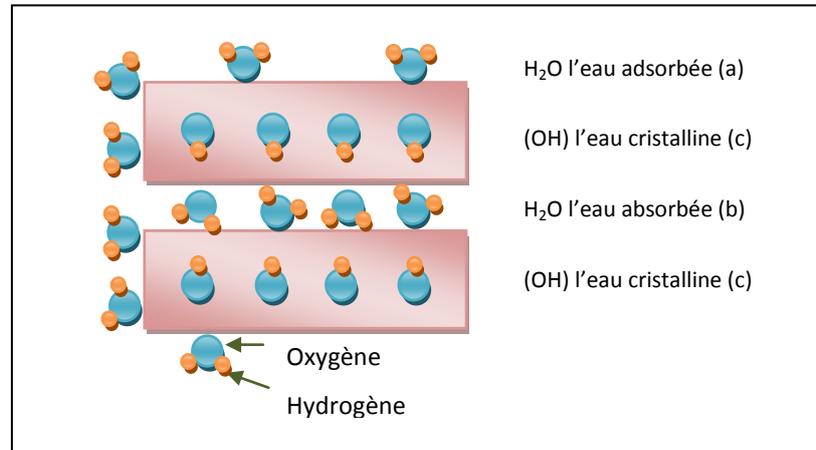


Figure II.6 Localisation de l'eau dans les particules argileuses

II.5. La Bentonite

a) Origine

Le terme « bentonite » a été appliqué pour la première fois par *Knight* à un genre particulier d'argile découvert vers la fin du dix-neuvième siècle (1889), près de Fort Benton, dans la région de Wyoming/Montana aux Etats Unis. Cette argile affiche des propriétés colloïdales fortes et, quand en contact avec l'eau, elle augmente énormément son volume en gonflant (jusqu'à 30 fois de son volume initial), provoquant une substance thixotropique et gélatineuse. *Hewett* a montré cette argile résulte des altérations des cendres volcaniques poreuses au contact de l'eau de mer [17, 18].

La montmorillonite, argile de type smectite, est le constituant prédominant en bentonite dont la formule chimique est : $(OH)_4 Al_4 Si_8 O_{20} \cdot xH_2O$, mais d'autres minerais d'argile tels que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non-argileux est très rarement en-dessous de dix pour cent. Plus-jamais, le cristobalite est fréquemment présent en bentonites. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme des ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [17].

Les Bentonites comme toute argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de les maintenir à un état échangeable, la réaction d'échange étant stœchiométrique [17].

Les bentonites sont souvent mélangées, dans les gisements, à d'autres types d'argiles et, en particulier, avec les argiles à halloysite. Leurs propriétés particulières – viscosité, plasticité, retrait-gonflement, pouvoir liant – découlent de leur structure cristalline en feuillets.

Les principaux pays producteurs sont les États-Unis (environ 4 millions de tonnes par an), la Grèce et l'Allemagne. La France est un petit producteur. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

b) Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée

• **Bentonites naturelles**

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

➤ **Bentonites activées**

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation).

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique et/ou chimique. En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. En fait, l'activation de la montmorillonite par les acides est largement étudiée [19, 20]. Au cours du traitement :

- Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions H^+ .
- La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution (périphérique) des cations structuraux.
- Augmentation de la surface spécifique, il en résulte donc un produit de haute capacité.

Plusieurs recherches scientifiques ont ciblé comme principal objectif de tester d'autres traitements d'activation (pontage et intercalation par différents composés organiques et inorganiques...) aux argiles, et plus spécialement à la bentonite. Certains de ces travaux seront exposés avec détails dans la partie revue bibliographique.

II.6. Domaines d'application des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [21]. Enumérons ci-dessous quelques utilisations :

➤ Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales, alkylations des phénols, polymérisation de certaines molécules organiques...). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés [22]. Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles

végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

➤ Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses [23, 24, 25].

➤ Les argiles jouent aussi un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [26, 27]:

- dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols;
 - dans le transport des éléments métalliques dans les sols ;
 - dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (e.g., rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
 - dans la conception de barrière d'étanchéité de centre d'enfouissement technique;
- Rappelons enfin l'utilisation de minéraux argileux, entre autre la bentonite, dans les forages pétroliers, mélangée à l'eau, en proportions variables, pour former une "boue de forage", destinée à empêcher la remontée brutale des fluides sous pression présents dans les roches (argile) [24].

D'après ce qui a été déjà mentionné ci dessus, on peut conclure que dans tous les minéraux argileux, les argiles bentonitiques sont parmi celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

II.7. Caractéristiques des barrières argileuses

Les matériaux argileux naturels ou de substitution, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées, doivent présenter certaines caractéristiques leur permettant de remplir leurs fonctions dans des conditions satisfaisantes. Ces caractéristiques doivent être définies sur la base de ces fonctions.

Les caractéristiques des matériaux pour barrières argileuses ouvragées, concernent :

- les natures et les propriétés des matériaux argileux ; en particulier la capacité à développer des échanges d'ions et ainsi de constituer un environnement qui permette d'adsorber et d'absorber les polluants durant une période plus ou moins longue (voire de les relarguer);
- la perméabilité dont la valeur dépend de l'usage en barrière étanche ou couverture ;
- l'ouvrabilité, c'est à dire la capacité à être mis en œuvre correctement sans recours à des techniques exceptionnelles et dans les conditions météorologiques locales ;
- la tenue mécanique (compressibilité – résistance - ...), y compris la résistance à l'érosion ;
- la stabilité dans le temps, en particulier, la résistance aux actions des lixiviats et à celles des eaux sous-jacentes (dans le cas d'utilisation en couche d'isolation ou d'imperméabilisation) ou des gaz (dans le cas d'utilisation en couche d'étanchéité) et, éventuellement, au séchage [28].

Ces caractéristiques sont fonction de [9]:

- la nature du matériau (granulométrie, composition minéralogique, CEC - capacité d'échange de cations, cations échangeables, pH, composition chimique : Fe, Mn, S, matière organique)
- l'homogénéité à l'échelle de l'exploitation
- la possibilité d'amélioration ou d'homogénéisation
- l'état initial et la mise en œuvre (compactage, humidité, ...)
- la nature des fluides susceptibles d'être mis en contact

Ces caractéristiques sont définies par un certain nombre de paramètres, mesurés par différents essais soit au laboratoire, soit sur site.

Références Bibliographiques

- [1] R.C. Mackenzie, *De Natura Lutorum*, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Miner, Pergamon Press, (1963) 11.
- [2] D. Leveque. « Géologie appliquée au Génie Civil, au génie nucléaire et à l'environnement ». Paris, Lavoisier tec & doc Edition, (1984).
- [3] André Vatan . « Manuel de Sédimentologie ». Edition OPHRYS, Paris (1967).
- [4] M.Temmimi. Utilisation des cendres volantes dans l'élaboration des matériaux argileux stabilisés à froid à l'aide de différents liants et mise en forme par extrusion. Thèse de doctorat, (1993).
- [5] S. Guggenheim, R.T. Martin. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Miner*, 43 (2), (1995) 255.
- [6] S.W. Bailey. Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clays and Clay Miner*, 28 (1980) 73.
- [7] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau. « Minéralogie des argiles ». Tomes 1 et 2, 2^{ème} Edition, Masson, Paris (1982).
- [8] A Benchabane. Etude du comportement rhéologique des mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, (2006).
- [9] Pédro, G. Les minéraux argileux dans pédologie (Constituants et propriétés du sol). Eds. Duchaufour pH. Et Southier B. Masson, Paris, 47-64 (1994).
- [10] Alain Meunier. « Argiles ». Collection Géosciences, Paris (2003).
- [11] E. Weaver, Lin. D. Pollard. « The Chemistry of clay minerals ». Amsterdam, New York, Elsevier Scientific Pub. Co., (1973).
- [12] German Montes Hernandez. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et analyse digitale d'images, Université Louis Pasteur, Strasbourg. Ecole et observatoires des sciences de la terre, (2002).
- [13] Chalah Kaci. Influence des polymères (PAC, HEC) et de la température sur le comportement rhéologique et les propriétés électrocinétiques des fluides de forage à base d'eau. Thèse de magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, (2012).
- [14] Koffi Leon Konan. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).
- [15] J. Berger. Hydratation des argiles gonflantes et influence des bactéries : Etude expérimentales de la réaction in situ. Thèse doctorat, Université Louis Pasteur (2008).
- [16] L. Lepluart. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat de l'Institut de Lyon. France (2002).
- [17] Jad WAKIM. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses». Thèse doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris. France, (2005).

- [18] Men-Ling Lin, Hsin-Fu Chang. Study on treatment of organic wastewater with modified bentonite adsorbent. *Fundamentals of Adsorption, Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. International Adsorption Society, 80: (1993) 381-388.
- [19] Z. Dali, Y. H. Bouabdasselem, N. Bettahar. Elimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006), 1295-1300.
- [20] B. Tyagi, Ch. D. Chudasama, R. V. Jasra, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64, (2006) 273-278.
- [21] Velde B. « Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance » Chapman et Hall, London, 35 (1992).
- [22] Baron A., Bernard A., Deloye FX, Louvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R. et Voïnovitch I., «L'analyse minéralogique des sols argileux», Ed. Eyrolles, Paris, (1971).
- [23] Hakkoum Abdelkader ; Dépôt de particules d'or sur argiles : Préparation, caractérisation et application catalytique, thèse de Magister ; Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Département de Chimie, (2010)
- [24] Jacques THOREZ, L'argile minéral pluriel ; *Bulletin de société Royale des sciences de Liège*, Vol. 72, 1, (2003), 19-70
- [25] M. Carretero. Clay minerals and their beneficial effects on human healths. *Applied Clay Science* 21, 155-163, (2002).
- [26] Missana. T, M. García-Gutierrez. M and Alonso. U. Kinetics and irreversibility of Cesium and Uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science* 26, (2004), 137-150
- [27] Paker. A. Environmental interactions of clays, clays and the environment, Springer-UD85041AR; AP, 003 (1989).
- [28] D.Tessier, J.M.Marcoen, J.Thhore et A.Manjoie. Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées. Ministère de la Région Wallonne, Version 1, (2000).

Chapitre III.

Conception

des décharges contrôlées

CHAPITRE III

CONCEPTION DES DECHARGES CONTROLEES

Dans ce chapitre, nous présenterons les principes de la conception des décharges ainsi que les différentes techniques à suivre et à respecter lors de la mise en œuvre des centres d'enfouissement technique (CET), la problématique de la gestion des déchets en Algérie sera aussi exposée. A sa fin ce chapitre traite des différents types de pollution du sol et des eaux engendrés par les lixiviats issus des décharges.

III.1 Les décharges dans notre environnement

III.1.1 Introduction

L'intérêt accru pour les problèmes d'environnement et les mesures de protection prises par les pouvoirs publics ont conduit à recycler une certaine part des déchets produits. Pour la partie non-recyclée, on tend à promouvoir l'incinération plutôt que la mise en décharge, mais les gaz de combustion émis par les incinérateurs doivent être soumis à des exigences très strictes. Cependant, une certaine quantité de détritiques sera toujours mise en décharge et ce, pour des raisons à la fois techniques et économiques.

III.1.2 Principes de conception et d'aménagement des décharges

La conception des décharges contrôlées a subi une véritable révolution au cours de la dernière décennie. En effet, la conscience environnementale s'étant développée, personne ne peut plus admettre que les déchets ménagers et industriels soient encore éliminés dans des "trous fourre-tout" ne bénéficiant d'aucune précaution particulière.

De ce fait, l'aménagement de la décharge contrôlée doit maintenant être envisagé à l'instar des grands travaux d'infrastructure, tels que les barrages, les retenues collinaires etc. Cette réalité justifie la nouvelle appellation de "**centre d'enfouissement technique**" (C.E.T.) [1].

III.1.3 Étanchéité du fond et des parois

Afin de protéger le sous-sol de l'action des ordures à mettre en décharge, il convient de mettre en œuvre en premier lieu une étanchéité naturelle et/ou artificielle.

Une couche d'argile ou des matelas de bentonite sont des moyens qui permettent de réaliser une étanchéité naturelle. Il est possible d'utiliser, également, de la terre additionnée d'une certaine quantité de bentonite. Ainsi, l'adjonction de 4 à 5 % de bentonite de sodium permet de rendre la perméabilité de 10^{-6} m/s à 10^{-9} m/s. Étant donné que la bentonite de sodium peut devenir beaucoup moins imperméable en présence de lixiviats dans la décharge, il est préférable d'utiliser de la bentonite de calcium, en quantité plus importante que la bentonite de sodium pour obtenir une perméabilité équivalente.

Les matelas de bentonite se composent en général d'une couche de bentonite déshydraté de quelques millimètres d'épaisseur, collée sur une géomembrane ou pourvue de part et d'autre d'un géotextile.

La bentonite gonfle lorsqu'elle s'humidifie ; elle est, de ce fait, auto-régulante, pour autant que l'on respecte un certain nombre de règles lors de la pose. Ainsi il convient d'éviter tout contact avec de l'eau ou une humidité trop abondante avant et pendant la pose. On veillera donc à ne pas laisser traîner des rouleaux non emballés sur le chantier. Les matelas seront lestés immédiatement après la pose afin que la dilatation due à une humidification éventuelle puisse s'opérer sous pression. On peut obtenir de cette manière une perméabilité de l'ordre de 10^{-11} m/s.

Toute négligence de la géomembrane peut entraîner l'humidification du matelas de bentonite, qui peut alors se dilater librement.

Pour réaliser une étanchéité artificielle, on recourt aux géomembranes. On peut également atteindre ce but avec des rideaux de palplanches, des parois injectées ou des parois moulées dans le sol.

Les géomembranes sont des feuilles en matériaux artificiels très peu perméables, généralement du polyéthylène à haute densité (PEHD), destinées à empêcher le transport des liquides dans les ouvrages géotechniques. Elles sont donc par définition pratiquement imperméables: la perméabilité k s'élève à environ 10^{-15} m/s. En revanche, elles sont très peu épaisses ($d = 2$ mm) et par conséquent très sensible à l'endommagement durant la pose. En outre, elles sont soudées les unes aux autres sur chantier. Pour limiter les fuites au minimum, on prévoit normalement des soudures doubles, dont l'étanchéité est contrôlée en créant une suppression [2].

III.2 Les sites d'enfouissement techniques « Gestion des décharges »

III.2.1 Généralités

Bien que des moyens importants soient mis en œuvre pour développer des processus de recyclage, il subsistera toujours une quantité de rebuts non-récupérables. Pour ces derniers, la seule solution, reste la mise en décharge. D'où l'importance de réaliser un enfouissement de qualité, respectueux des normes les plus sévères [3].

C.E.T. - Centre d'Enfouissement Technique -, est l'appellation utilisée à la place de l'ancienne notion de décharge contrôlée, parce qu'elle reflète mieux les hautes exigences techniques auxquelles sont actuellement soumis tant l'aménagement des sites que la gestion des déchets lors de l'élimination sur ou dans le sol.

Le terme enfouissement implique le recouvrement des déchets mais sans distinction entre le déversement sur le sol - C.E.T. en tumulus ou en vallon - ou dans le sol, dans des carrières désaffectées par exemple.

Le but des C.E.T. est le stockage permanent c'est-à-dire sans intention de reprise ultérieure des déchets, avec la garantie d'une haute protection de l'environnement. Le **C.E.T.** constitue le dernier maillon de la chaîne intégrée de traitement des déchets [1].

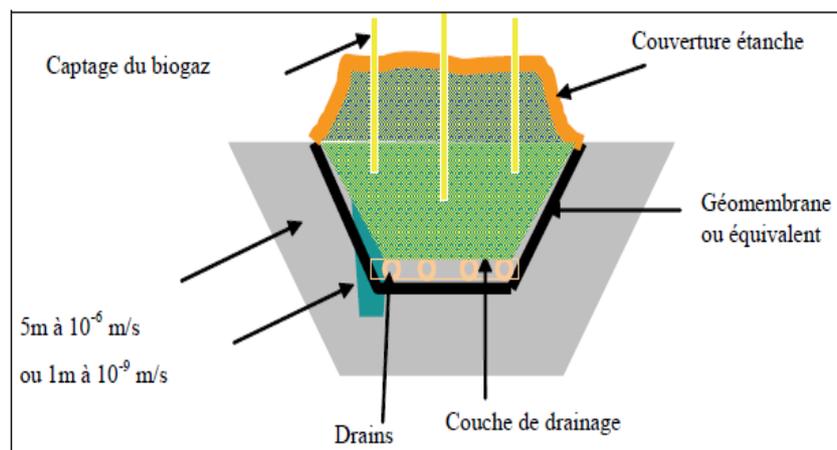


Figure III.1 Centre d'Enfouissement Technique type [4].

III.2.2 Conception des sites d'enfouissement

La conception de tels sites d'enfouissement repose sur les éléments techniques suivants :

a) Estimation préliminaire de l'impact environnemental du site et de son exploitation

Une bonne connaissance du contexte géologique et hydrogéologique s'impose au même titre qu'une première étude permettant d'identifier toutes les nuisances potentielles. Les résultats de l'étude géologique et hydrogéologique servant de base à l'élaboration d'un cahier des charges nécessaire au dimensionnement des couches d'étanchéité du fond et des talus du site.

b) Mise en œuvre très soignée, dans le fond du site, d'une barrière étanche constituée de différentes couches

Un site est aménagé cellule par cellule afin d'exploiter ce dernier dans les conditions d'humidité optimales favorables à la décomposition des déchets mais sans atteindre le stade de saturation en eau.

Cette barrière étanche est le fruit de calculs de dimensionnement très précis : calcul du bilan hydrique, étude de stabilité,...

Elle comprend, du bas vers le haut :

- Une couche drainante permettant de récupérer les remontées capillaires de la nappe ;
- Une couche imperméable apportée par des matériaux naturels (argileux) ;
- Un réseau de drainage de sécurité, permettant de pallier une déficience de l'écran artificiel et de recueillir d'éventuelles fuites de lixiviats ;
- Un écran artificiel (géomembrane) étanche ;
- Au sein d'une couche drainante, un réseau de drains de collecte des lixiviats, surveillé et contrôlé.

c) Sélection des déchets admis

Pour garantir un enfouissement de qualité en conformité avec les législations existantes et assurer au mieux le respect de l'environnement, les déchets admis doivent être gérés avec un souci constant de rigueur et de sécurité. Un maximum de données, concernant la qualité du déchet, doivent être collectées et les déchets non visuellement contrôlables doivent être analysés et soumis à un test de lixiviation.

d) Contrôle et suivi des qualités et quantités d'effluents produits

L'eau de pluie qui percole au travers de déchets produit un effluent fortement chargé appelé lixiviat. Les facteurs qui influencent sa production, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, sont multiples : la nature des déchets enfouis, leur conditionnement, les techniques d'exploitation (taux de compaction, utilisation d'une couverture imperméable, ...

La qualité du lixiviat produit évolue fortement au cours de la vie de la décharge. Les jeunes lixiviats typiques de la phase de décomposition acide présentent une charge organique élevée, une biodégradabilité moyenne, un pH de l'ordre de 6.5 et se composent essentiellement d'acides gras volatils. De tels lixiviats devraient être aisément traitables via un procédé biologique d'épuration pour autant qu'il n'y ait pas d'inhibition toxique.

Au cours du temps, la charge organique et la biodégradabilité du lixiviat diminuent puis se stabilisent. La décharge entre dans sa phase méthanogène et la production de biogaz augmente progressivement.

La station de traitement des lixiviats doit par conséquent présenter un système souple capable de s'adapter progressivement aux différentes qualités de lixiviat et de répondre aux normes strictes en matière de rejet.

Le biogaz produit par la décomposition des déchets peut être à la fois source de pollution, de danger et de nuisance. Un système permettant de capter ce dernier dès le début de la phase méthanogène est le plus adapté. L'incinération de ces gaz, en vue d'une récupération, à une température adéquate permet d'éliminer l'impact des micropolluants présents à l'état de traces.

e) Contrôle de l'efficacité des structures d'étanchéifiassions et du système d'extraction des gaz.

La mise en place de telles infrastructures ne peut se faire sans un contrôle permanent de leur efficacité. Ce contrôle s'effectue avec méthode et régularité par le suivi d'un réseau de puits de surveillance des eaux souterraines et de la migration du biogaz.

Les eaux souterraines sont régulièrement échantillonnées et analysées en amont et en aval du site. L'ensemble des méthodes utilisées doit suivre des procédures strictes, répétitives de façon à pouvoir effectuer une interprétation fiable des résultats dans le temps et dans l'espace.

f) Réhabilitation du site

Lorsque la cellule ou le site sont entièrement comblés. Une couverture imperméable sera indispensable pour limiter au maximum les infiltrations futures d'eau de pluie au travers des déchets et la production ultérieure de lixiviat.

La fermeture d'un site n'interrompt pas son activité en termes de décomposition des déchets. Une certaine quantité de lixiviat sera donc produite durant quelques années, de même qu'une certaine quantité de biogaz. Le contrôle de ces derniers et le contrôle de l'efficacité des infrastructures mises en place se poursuivent par conséquent au-delà de l'exploitation proprement dite [10].

III.3. Situation des problèmes des centres d'enfouissement techniques en Algérie

Dans les pays en développement (PED), l'élimination des déchets solides urbains pose des problèmes, les filières de valorisation des déchets ne sont pas encore maîtrisées et l'incinération n'est pas appropriée compte tenu de son coût assez élevé et du fort taux d'humidité des déchets [4]. Les dépotoirs et les décharges brutes constituent ainsi, l'exutoire final des ordures dont les conditions de stockage ne répondent aucunement aux garanties nécessaires pour éviter la contamination des eaux, des sols et assurer une gestion efficace des sites. En effet, dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes. L'eau s'y infiltre et produit des lixiviats et du biogaz chargés de substances organiques ou minérales qui engendrent une pollution essentiellement de type organique et métallique, en relation avec la biodégradation naturelle des déchets confinés et avec leurs composants anthropiques qui libèrent de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel, notamment dans l'atmosphère, les eaux souterraines et les cours d'eau [5].

La situation des décharges en Algérie est dramatique, selon l'Agence Nationale des Déchets en Algérie, la production de déchets ménagers est estimée à 7 Mtonnes/ans, chiffre en constante augmentation. Les estimations chiffrées font état de 0.7 kg/habitant/jour dans les grandes villes, contre 0.5 kg/habitant/jour dans les villes les plus moyennes [6]. En effet, l'enquête réalisée par les services du ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement a fait ressortir 3000 décharges sauvages implantées sur le territoire national occupant une superficie de 150.000 hectares [7].

La solution technique retenue par l'Algérie pour le traitement des déchets ménagers est l'enfouissement dans des sites spécifiques, cette dernière constitue la méthode la plus privilégiée et appropriée. C'est pourquoi 65 centres d'enfouissement technique (CET) ont été lancés. Cependant, il est important de souligner le fait que, les CET à peine construits, leurs capacités sont déjà dépassées et « les mêmes problématiques se profilent : fuite de lixiviats, contamination des nappes phréatiques, et inadéquation des méthodes de traitement à la typologie des déchets ».

Le problème principal ne réside pas tant dans les déchets organiques que dans les déchets industriels, surtout spéciaux, à cause du retard technique et technologique de l'Algérie par rapport aux standards internationaux. Les déchets spéciaux sont concentrés dans les wilayas d'Alger, Béjaïa, Skikda, Annaba, Tlemcen et Oran. Le taux de déchets produits dans ces régions atteint 87 % avec une moyenne de 282 000 tonnes par an.

D'autres CET sont mal exploités pour des problèmes de dysfonctionnement au niveau de la conception. C'est le cas du CET d'Ouled Fayet à Alger (Algérie) qui a d'énormes problèmes au niveau du drainage des lixiviats. Ces différentes situations présentent les limites des modèles standards de CET et posent clairement la problématique de conditions minimales d'enfouissement de déchets répondant aux contraintes locales [8].

La première phase, selon une source du ministère de l'environnement, concerne l'étude de la fermeture et la réhabilitation de décharges à Alger (Oued Smar), Annaba, Skikda, El Taref, Tébessa, Djelfa et Tiaret sur un total de 20 décharges programmées. Dans la wilaya d'Alger, c'est la décharge de Oued Smar qui est ciblée, vu qu'elle connaît en moyenne 440 opérations de décharge par jour, dont 220 opérations pour les ordures ménagères contre 1 100 au cours des dernières années. Il faut noter que des efforts colossaux ont été déployés pour le traitement des ordures ménagères au sein de cette décharge qu'on projette de transformer ultérieurement en un espace vert [8, 9].

Pour la gestion des déchets solides et urbains, il est prévu, dans le cadre du programme de gestion intégrée des déchets ménagers (PROGDEM), la réalisation de 50 centres d'enfouissement technique (CET) et la création de micro-entreprises chargées du recyclage des déchets en plastique [6].

Et dépit des efforts déployés par l'Etat, la question de la gestion des déchets est loin d'être résolue. D'ailleurs, cela été souligné, à maintes reprises par le premier responsable du secteur de l'environnement, le ministre de l'environnement, qui précisera que les «moyens ne

manquent pas», mais ce qui fait défaut, par contre, selon lui, «c'est l'implication des autorités locales dans ce processus de gestion».

Le problème de la gestion des déchets ménagers en Algérie se pose encore avec acuité. Les pouvoirs publics, conscients que cette activité recèle de nombreuses opportunités socio-économiques, ont montré leur volonté de doter le pays d'un système de gestion sain et performant. En somme, l'Algérie a lancé de nombreux projets ambitieux pour stopper la pollution et préserver l'environnement mais il reste beaucoup à faire.

III.4 Types de Pollutions du sol et des eaux rencontrées dans les décharges

Les décharges peuvent être considérées comme de gigantesques bioréacteurs dans lesquels des réactions biologiques et chimiques ont lieu simultanément) [10].

Sur les sites de décharges, on rencontre essentiellement trois types de pollutions :

- pollution par les matières organiques et/ou minérales,
- pollution par les métaux lourds,
- pollution par les microorganismes.

a) Pollution par les matières organiques et minérales

La composition des lixiviats est une photographie de l'état des déchets à un certain moment de leur dégradation. Christensen et al. (2001), en étudiant plusieurs sites ont défini les fourchettes de fluctuations de la composition physico-chimique des lixiviats d'ordures ménagères. La fraction minérale des lixiviats est essentiellement constituée de chlorures, sulfates, bicarbonates, potassium, sodium, et ammonium. La partie organique très forte est liée à l'âge des déchets. Ce fort taux de matière organique peut se retrouver dans les eaux de surface et souterraines quand les conditions minimales d'enfouissement de déchets ne sont pas respectées. Et c'est malheureusement le cas dans les pays en développement (PED). Cependant, même si dans certains PED, on assiste à la mise en place des géomembranes, la durée de vie de ces matériaux soumis à l'agressivité chimique des lixiviats est mal connue et la possible présence de fuites peut occasionner la contamination de la nappe. C'est pourquoi la collecte ou le drainage des lixiviats reste fondamentale. Un risque de colmatage biologique des structures de drainage peut apparaître, mais un dimensionnement adéquat permet de retarder son apparition.

Selon une étude du Cemagref (2005), lorsque le système drainant est colmaté, le lixiviat s'accumule au fond du (centre de stockage des déchets) CSD et la hauteur de lixiviat s'élève. La pression s'accroît sur la géomembrane, ce qui renforce les risques de fuite [4].

b) Pollution par les métaux lourds

Dans la quasi-totalité des PED, aucune précaution n'est prise et les populations sont exposées au risque de contaminations massives. La contamination des sols par les métaux lourds, constitue un enjeu fondamental d'abord, parce qu'elle affecte notre environnement proche, chargé en symboles (la terre nourricière), mais surtout parce que l'enjeu de la pollution des sols est lié directement à l'alimentation en eau potable.

La migration des métaux lourds dans les sols et l'infiltration vers les eaux, met en jeux un grand nombre de phénomènes : solubilisation à pH acide, complexation par la matière organique de type humique, précipitation à pH basique, rétention des MES sur des particules de sols, adsorption des ions ou des molécules à la surface des grains de matrice poreuse, phénomène d'échange d'ions etc. (Lagier, 2000). Par conséquent le mouvement de ces métaux est essentiellement en relation avec les différents compartiments minéral, organique et biologique des milieux récepteurs.

En outre, ces fractions métalliques ont vis-à-vis de certains ligands minéraux et organiques présents dans l'eau interstitielle des potentiels de remobilisation différents, ce qui peut expliquer les différents comportements de migration des métaux au sein du massif de déchets et dans les sols des décharges (Rinke et al., 1999, Matejka et al, 1999) [5].

c) Pollution par les microorganismes

L'effectif bactérien dans le lixiviat brut oscille entre $0,04 \cdot 10^6$ et $0,34 \cdot 10^6$ bactéries /ml et la biomasse bactérienne varie entre 8,78 et 77,51 $\mu\text{g C/L}$. Plusieurs maladies hydriques sont causées par la consommation des eaux contaminées par les lixiviats qui contiennent des microorganismes pathogènes. La pleine image des maladies associées à l'eau est complexe pour un grand nombre de raisons. Durant la dernière décennie, les problèmes relatifs à l'eau sont devenus de plus en plus vastes, avec l'émergence de nouvelles maladies d'infection relatives à l'eau et la réémergence d'autres déjà connues, (salmonelle, choléra, shigellose) [5].

Conclusion

Le choix des sites d'enfouissement s'avère donc essentiel afin d'atténuer les nuisances portées à l'environnement (pollution des sols et des eaux souterraines). Les sols sous-jacents doivent être nécessairement étanches et présentent une grande capacité de confinement des contaminants. Il en va avant tout, de la protection des eaux souterraines et du sol des molécules solubles toxiques issues des déchets enfouis appelées lixiviats (jus des décharges).

En Algérie, le programme ambitieux de la création dans un premier temps de quelques CET à travers le pays n'est pas véritablement concrétisé totalement sur le terrain. Les CET sont, en effet, confrontés à un problème sérieux de mauvaise gestion.

Références Bibliographiques

- [1] D.Tessier, J.M.Marcoen, J.Thore, A.Manjoie. Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées. Ministère de la Région Wallonne, Version 1, (2000).
- [2] Francis Edeline. Décharges et environnement. Tribune de l'eau N° 566/6. nov/dec (1993).
- [3] Francis Edeline. La Gestion actuelle de nos décharge ou sites d'enfouissement technique. Tribune de l'eau N° 566/6. nov/dec (1993).
- [4] Youcef Kehila, Fadila Mezouari. Intérêt des matériaux géosynthétiques dans la conception des centres d'enfouissement technique (CET) en Algérie. *Studia Geotechnica et Mechanica*, Vol. XXXIII, No. 3, (2011), 51-60
- [5] Kehila. Y, M. Aina, F. Mezouari, G. Matejka, D. Mamma. Quelles perspectives pour l'enfouissement technique et le stockage éco-compatible des résidus solides dans les PED vis-à-vis des impacts sur l'hydrosphère urbaine?. Actes des JSIRAUF, Hanoi, 6-9 novembre (2007), 1-9.
- [6] Guettouche Ammar. Imperméabilisation des sites de décharges. Thèse de magister, Université de M'sila; Département de Génie Civil (2008).
- [7] Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE), « guide des études d'impact sur l'environnement », première édition, Alger, avril (2001), 496.
- [8] Nabila Belbachir. La gestion des déchets ménagers fait défaut en Algérie à cause du bricolage et de l'absence de professionnalisme ; article publié dans la Tribune, le 02-06-2010.
- [9] Amel Bouakba. Les centres d'enfouissement techniques, le statu quo, ces structures sont confrontées à la mauvaise gestion ; article publié dans la Tribune le 27-01- 2010.
- [10] Pohland. F. Landfill bioreactors: Fundamentals and practice. WQI casebook, (1996), 18 –22.

Chapitre IV.

Théorie de l'Adsorption

CHAPITRE IV

THEORIE DE L'ADSORPTION

IV.1 Introduction

L'objectif primordial des industriels est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Plusieurs méthodes ont été employées : l'ultrafiltration, la photo dégradation catalytique, l'oxydation, la précipitation directe, la séparation par membranes, l'extraction par solvants, l'échange d'ions et la coagulation-floculation, ... L'une des techniques les plus répandues qui a fait ses preuves dans le traitement des effluents aqueux, est l'*adsorption*.

Dans ce chapitre certains concepts classiques sur l'adsorption seront présentés. Le mécanisme d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption seront aussi exposés. A la fin quelques modèles décrivant les équilibres d'adsorption seront succinctement présentés.

IV.2 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par *KAYSER* en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz. Enfin, le terme large de la *sorption* a été proposé en 1909 par *MC.BAIN*, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [1].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [2, 3].

IV.3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

L'*adsorption physique* qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de Van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation. Etant un phénomène physique, ce type d'adsorption est, en général, réversible par des changements de température, de pression... ; l'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour le deuxième).

L'*adsorption chimique* qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeurs de chaleurs de réaction ; il y a formation d'une seule couche (monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible [4].

Tableau : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [1, 5]

Propriété	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant-adsorbat)
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique
Caractéristique du phénomène	Non spécifique	Spécifique
Chaleur d'adsorption	De 2 à 6 kcal/mol	20 à 50 kcal/mol
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il ya diffusion dans les micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation
Réversibilité du phénomène	Très marquée	Limitée
Mobilité des espèces adsorbées	Très grande	Limitée
Influence de l'élévation de la température	Diminue avec l'augmentation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface

- **La persorption**

Elle constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant et jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire [6].

IV.4 Description du mécanisme d'adsorption

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes (voir figure IV.1) :

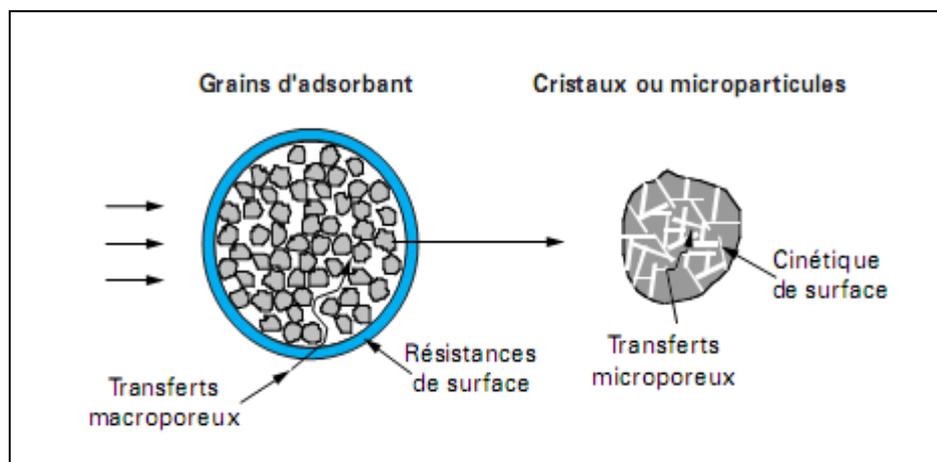


Figure IV.1 Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité [3]

- **transfert de masse externe (résistances de surface)** : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- **transferts de masse internes macroporeux** : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les *macropores* formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- **transferts de masse internes microporeux** : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de *micropores* avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) ;
- **cinétique d'adsorption intrinsèque** : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie [3].

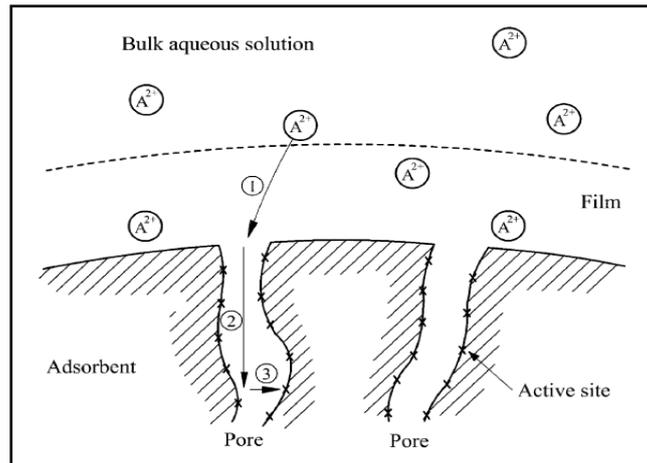


Figure IV.2 Exemple des étapes d'adsorption d'ions métalliques A^{2+} , d'une solution aqueuse, sur la surface d'un solide [7]

IV.5 Paramètres de l'adsorption

L'adsorption est un processus de partage de la substance chimique (appelée adsorbat) entre la solution aqueuse (solvant) et le solide. Les trois paramètres de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat et la solution : c'est un système ternaire à trois composants où chacun possède ses caractéristiques propres. Dans les phénomènes d'adsorption, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire décrit dans la Figure II.2.

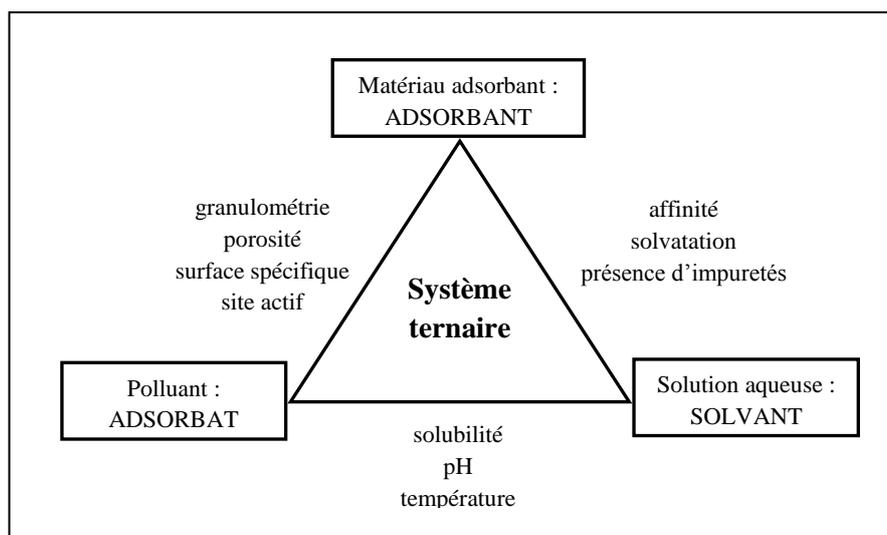


Figure IV.3 Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant [4]

Le processus d'adsorption liquide/solide, et en particulier le type de réaction (physisorption ou chimisorption, ou encore les deux en même temps) dépend des caractéristiques de la structure physique et chimique du matériau solide, en particulier de sa texture et de ses propriétés physico-chimiques (en particulier de sa chimie de surface). Les caractéristiques texturales à prendre en compte sont le type de particule (forme et nature), sa granulométrie (distribution), sa porosité et sa surface spécifique. Les propriétés chimiques du matériau sont ses fonctions de surface (présence de sites actifs, nature et nombre de ligands), leur caractère chimique (ionique, amphotère, et /ou amphiphile) et leur potentiel zêta. Dans le système ternaire adsorbant/adsorbat/solution, il peut exister des interactions spécifiques, par exemple entre le matériau et le polluant, le matériau et le solvant ou entre le polluant et le solvant. Cependant, est ce que toutes ces caractéristiques et interactions doivent-elles être prises en compte pour expliquer les résultats, et notamment les mécanismes d'adsorption ? En fait, tout dépend principalement du matériau solide utilisé [4].

D'une manière générale, l'équilibre d'adsorption entre adsorbant et adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants [8, 9, 10]:

- la nature de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, charge)
- la nature de l'adsorbat : structure du composé à piéger, surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...
- pKa (propriétés d'acides faibles ou de bases faibles). Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).
- la Température
- l'adsorption multi composée (sélectivité) : la sélectivité représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables dans le même mélange.

IV.6 Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères.

a) Capacité

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants lourds à éliminer dans les conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés [11].

b) Sélectivité

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeux, mais aussi des productivités [11].

c) Régénérabilité

Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration (différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption) et détermine la capacité utile d'un adsorbant. La régénérabilité d'un système d'adsorption est essentiellement caractérisée par la forme des isothermes d'adsorption [11].

d) Cinétiques

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement des propriétés thermodynamiques intéressantes mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes [11].

e) Résistances mécanique, chimique et thermique

Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température) et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes [11].

f) Coûts de fabrication

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux [11].

IV.7 Les isothermes d'adsorption

II.7.1 Définition

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales $q = f(P)$ ou $q = f(C)$ qui représentent les variations (masse, volume ou mole) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant « capacité d'adsorption » en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse), à une température donnée. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [12, 13]. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [13].

IV.7.2 Classification des isothermes d'adsorption

Dans la classification de Giles et al (1960), on distingue quatre classes principales des isothermes d'adsorption nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes [14, 15].

La forme des isothermes d'adsorption suggère, mais ne confirme pas, le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [4]. Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses [16]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption ;

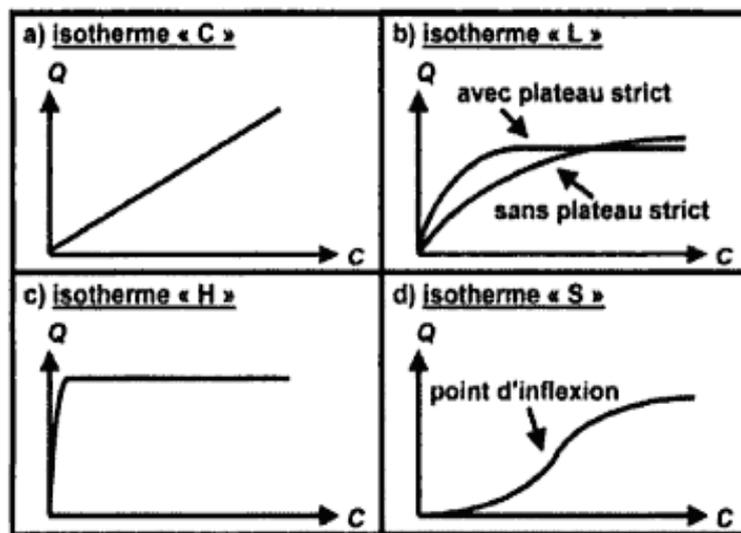


Figure IV.4 Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption d'après Giles et coll [4].

➤ Isotherme « C »

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure IV.4). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu dans la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partage » : K_d ou K_p . L'isotherme « C » est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour les gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide [4].

Les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [14, 15].

➤ **Isotherme « L »**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [14, 15]. Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme « L » à partir de données expérimentales [4].

➤ **Isotherme « H »**

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée [4]. La quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution [15]. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [4].

➤ **Isotherme « S »**

Enfin, l'isotherme de type -S- décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat [4, 15]. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [15].

La courbe est *sigmoïde* et possède donc un point d'inflexion (Figure IV.4c). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés [4].

Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues et sont considérées des isothermes hybrides des quatre types précédents [4, 15].

IV.7.3 Modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude des équilibres d'adsorption, certaines d'entre elles sont regroupées dans le tableau ci-dessous dont les principes et les hypothèses de base ainsi que leurs applications pour nos résultats expérimentaux seront exposés dans le chapitre VIII :

Tableau IV.2 : Quelques isothermes d'adsorption à deux et à trois paramètres [17, 18]

Modèle		Equation	Forme linéaire	Représentation graphique
Isothermes à deux paramètres				
Freundlich		$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + n \ln(C_e)$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
Langmuir	Type 1	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
	Type 2	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
	Type 3	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
	Type 4	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
	Type 5	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
B.E.T		$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C_e}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C_e}{C_0} \right) \times \left[1 + (K_B - 1) \frac{C_e}{C_0} \right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m K_B} \left(\frac{C_e}{C_0} \right)$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)}$ vs $\left(\frac{C_e}{C_0} \right)$
Elovich		$\theta = \frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp \left(- \frac{q_e}{q_m} \right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Temkin		$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$ (avec $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$)	q_e vs $\ln C_e$
Dubinin-Radushkevich		$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \exp \left(- \beta \varepsilon^2 \right)$ avec $\beta = \frac{1}{E^2}$ et $\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}$	$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right)^2$	$\ln q_e$ vs $\left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right)^2$

Isothermes à trois paramètres		
Redlich-Peterson	Langmuir-Freundlich	Toth
$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L (C_e)^n}$	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)^n}{1 + (K_L C_e)^n}$	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{(1 + (K_L C_e)^n)^{1/n}}$

Références Bibliographiques

- [1] Chems Eddine Chitour. « Physico-chimie des surfaces, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide », 2^{ème} édition augmentée, Office des Publications Universitaires, Alger, (2004).
- [2] Abdallah Talidi, « Etude de l'élimination du chrome et du méthylène en milieux aqueux par adsorption pyrophyllite traitée et non traitée ». Thèse de doctorat, Université Mohamed.V-Agdal-Rabat-Maroc., (2006).
- [3] Francis MEUNIER, Lian-Ming SUN. Adsorption-Aspects théoriques, Opérations unitaires de traitement ; Technique de l'Ingénieur, J2730, (2003).
- [4] Gregorio Crini et Pierre-Marie Badot. « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ». Presse universitaire de Franche – Comté, (2007).
- [5] Douglas M. Rhuthven. « Principles of adsorption and adsorption process». John wiley & sons, USA, (1984).
- [6] Emillian Koller. «Aide mémoire, Génie chimique». Edition DUNOD, 3^{ème} édition (2010).
- [7] Chun-I Lin, Li-Hua Wang. Rate equations and isotherms for two adsorption models. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 39 (2008), 579–585.
- [8] Louis Robert. Adsorption. Technique de l'ingénieur, Opération unitaires J 2730 I, (1989)
- [9] F. Edeline. «L'épuration Physico-chimiques des Eaux, théorie et technologie » ; Edition CEBEDOC sprl, Liège Belgique (1985).
- [10] Jimmy. L. Humphry, George. E. Keller II. «Procédé de séparation, Technique Sélection, Dimensionnement». Edition DUNOD. (2001).
- [11] Francis MEUNIER, Lian-Ming SUN, Gino BARON. Adsorption – Procédés et applications. Opérations unitaires de traitement. Technique de l'Ingénieur, J2731, (2005).
- [12] Gérard Scacchi, Michel Bouchy. « Cinétique et catalyse », Lavoisier Tec & Doc, Paris, (1966).
- [13] Slejko E. L. and Dekker M. «Adsorption Technology ; A step by step approach to process evaluation and application ». Ed M. Dekker, New York (1985).
- [14] Bruno Yarón, R. Calvet, René Prost. «Soil pollution: processes and dynamics». Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996).
- [15] C. H. Giles, T. H. MacEwans,. N. Nakhwa, D. Smith. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. J. SOC. Dyers Colourists, (1960), 3973- 3993.
- [16] Giles, C. H., D. Smith, and A. Huitson. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science 47: (1974), 755-765.
- [17] K.Y. Foo, B.H. Hameed. Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10.

- [18]** Fadi Al Mardini ; Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux ; Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; Thèse de Master en Chimie et Microbiologie de l'Eau ; Université de Poitiers (2006).

Chapitre V.

Revue bibliographique des

travaux réalisés

CHAPITRE V

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX REALISES

V.1 Introduction

A cause de leur grande performance et surtout leur stabilité thermique et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques, dans le monde, de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles et leurs applications dans le domaine de la dépollution des eaux et de la protection des sols et des eaux souterraines en utilisant différents procédés de séparation. D'importants efforts vont être sûrement consentis dans cet axe.

L'intérêt accordé ces dernières années aux argiles se justifie donc, essentiellement, par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges sur leurs surfaces, l'échangeabilité des cations interfoliaires et surtout leur micro-structuration particulière.

Ce chapitre de la synthèse bibliographique a pour centre d'intérêt de recenser et surtout de discuter les plus importants travaux réalisés et publiés dans la littérature qui ont mis à profit les propriétés adsorbantes de différents matériaux naturels et/ou synthétiques d'origine minérale ou organique dans l'élimination des ions métalliques et colorants. Une spécification pour l'adsorption de ces polluants sur les argiles, et particulièrement sur la bentonite, sera présentée.

V.2 Elimination des métaux lourds par adsorption

La littérature concernant l'élimination des métaux lourds de l'eau est très variée. La majorité des travaux ont pour objectif d'exploiter des matériaux naturels peu coûteux et les

utiliser comme adsorbants afin de dépolluer les eaux contaminées par ces espèces métalliques. Ci-dessous on va citer certains de ces adsorbants parmi les plus utilisés :

V.2.1 Utilisation du charbon actif

Le charbon actif est actuellement l'un des adsorbants les plus utilisés pour l'élimination de certains métaux lourds en traces. Les procédés d'adsorption sur charbon actif, sous ses diverses formes, reposent sur l'accumulation à sa surface des polluants contenus dans l'eau usée via des interactions électrostatiques. Ils sont appliqués sous des conditions bien spécifiques. De nombreuses études ont été rapportées dans la littérature comme celle de Nertz et al. [1] qui ont montré que 93 % des ions Cu^{2+} présents dans une solution synthétique de 10 mg/L ont été éliminés par le charbon actif granulé à $\text{pH} = 4$.

D'autres travaux ont montré aussi que l'utilisation du procédé en colonne pour l'élimination des ions Zn^{2+} est plus efficace que celui en filtre [2, 3].

La modification de la surface du charbon actif par son association avec d'autres groupements acides, basiques et polymères influe positivement sur sa capacité d'adsorption.

De nombreuses études ont montré que la fonctionnalisation de la surface favorise l'efficacité de l'adsorption du charbon actif quelque soit sa nature et la méthode utilisée [4]. En raison de sa faible capacité de rétention des métaux lourds et de son coût qui reste relativement élevé, les industriels ont des réserves sur son utilisation pour le traitement de leurs effluents inorganiques ouvrant ainsi la voie à la découverte d'autres adsorbants dérivant de plusieurs sources naturelles telles que les déchets des industries agroalimentaires, les déchets naturels d'arbres fruitiers, de palmiers et les phosphates naturels.

V.2.2 Utilisation des déchets végétaux et des sous produits industriels

Les produits naturels disponibles en grande quantité ou certains déchets industriels et agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des eaux usées. Le choix de ces matériaux doit se faire rigoureusement, tout en prenant en compte leur pouvoir adsorbant et leur quantité disponible géographiquement. Le tableau ci dessous montre certains déchets végétaux utilisés dans l'élimination des métaux lourds.

Tableau V.1 : Adsorbants végétaux employés pour la récupération des métaux [5]

Adsorbants végétaux	Références
Bagasse de canne à sucre	KUMAR et DARA (1982), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995), GUPTA <i>et al.</i> (1998)
Déchets de riz	MARSHALL <i>et al.</i> (1993), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995), TIWARI <i>et al.</i> (1995), KHAUD <i>et al.</i> (1999)
Déchets de thé et de café	TEE et KHAN (1988), ORHAN et BÛYÛKGÛNGÛR (1993)
Écailles d'arachides	RANDALL et HAUTALA (1975), RANDALL <i>et al.</i> (1975, 1978)
Écorces d'arbres	RANDALL (1977), KUMAR et DARA (1980), AOYAMA <i>et al.</i> (1993), SEKI <i>et al.</i> (1997), AL-ASHEH et DUVNJAK (1998)
Enveloppes de graines de soya	MARSHALL et CHAMPAGNE (1995)
Enveloppes et fibres de coton	GUTHRIE (1952), ROBERTS et ROWLAND (1973), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995)
Enveloppes et fibres de noix de coco	ESPINOLA <i>et al.</i> (1998), QUEK <i>et al.</i> (1998)
Feuilles de conifères	WATANABE et KISHI (1991), CHO <i>et al.</i> (1999)
Mousse de tourbe	COUPAL et LALANCETTE (1976), COUILLARD (1994), HO et MCKAY (1999, 2000)
Pailles d'orge	LARSEN et SCHIERUP (1981)
Pelures d'oignons et d'ail	KUMAR et DARA (1980, 1982)
Résidus de betterave à sucre	DRONNET <i>et al.</i> (1997)
Résidus de canola	AL-ASHEH et DUVNJAK (1996)
Résidus de maïs	BOSINCO <i>et al.</i> (1996)
Résidus de transformation d'olives	GHARAIBEH <i>et al.</i> (1998)
Sciures de bois	BHARGAVA <i>et al.</i> (1987), VAISHYA et PRASAD (1991), BRYANT <i>et al.</i> (1992), AJMAL <i>et al.</i> (1998)

V.2.3 Utilisation de la sciure de bois

Parmi les travaux publiés dans cet axe, on cite l'étude menée par Marin. J (2001) [6], pour laquelle la sciure d'épicéa a été utilisée comme adsorbant en vue de l'élimination des cations métalliques toxiques (cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc) contenus dans les eaux usées. Cette utilisation pourrait constituer une valorisation pour le principal déchet de l'industrie forestière qu'est la sciure. L'élimination des métaux a été envisagée individuellement et en mélange, en régime discontinu et en régime dynamique, les capacités

d'adsorption expérimentales ont été par la suite mesurées. L'influence de certains paramètres (pH, présence des co-cations) sur l'élimination rapide du cation métallique a été aussi évaluée. L'étude du mécanisme révèle que la fixation du cation métallique sur la sciure brute est basée sur l'échange d'ions avec les cations contenus naturellement dans cette matrice, pour laquelle le calcium joue un rôle prépondérant. La désorption du métal préalablement fixé était réalisable et le recyclage du matériau adsorbant a été envisagé par l'étude de son comportement vis-à-vis de plusieurs cycles de fixation-régénération.

D'autre part dans un autre travail d'Acemioğlu et *al* (2004) [7], la sciure de pin a été employée comme adsorbant pour l'élimination des ions de cuivre Cu^{2+} à différentes concentrations, températures, et pH. Les résultats obtenus ont montré qu'approximativement 65–81% des ions de Cu (II), initialement présents dans la solution, pourraient être adsorbés sur la sciure du bois. Le pourcentage d'adsorption de Cu (II) sur la sciure augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

De leur côté, Ulmanu M et *al* (2003) [8], ont étudié la sorption des ions de cuivre et de cadmium, en utilisant le carbone activé, la bentonite, la diatomite, la pulpe de cellulose et la boue anaérobie comme adsorbants. L'adsorption a été réalisée pour des solutions simples et binaires. Il a été trouvé que seule la bentonite a présenté la plus haute capacité d'adsorption pour le cuivre et le cadmium. Le cuivre a été adsorbé préférentiellement par tous les matériaux à l'exception de la boue anaérobie.

V.2.3 Utilisation des argiles

Beaucoup de travaux ont mis à profit les propriétés adsorbantes des argiles vis-à-vis de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Les argiles sont connues comme adsorbants très efficaces de certains ions métalliques en les maintenant dans un état d'échange. Le processus d'adsorption des métaux lourds sur différents types d'argiles à l'état naturel ou activé a été réalisé et largement étudié à l'échelle de laboratoire et industrielle par plusieurs chercheurs.

Mellah et S. Chegrouche (1997) [9], ont utilisé une bentonite Algérienne, provenant des gisements de Maghnia, comme adsorbant pour l'élimination du Zinc en solution aqueuse par adsorption à pH 4.5. Plusieurs facteurs ont été examinés, entre autre on cite : la vitesse d'agitation, le rapport solide/liquide, la température, la granulométrie et la concentration

initiale en Zn^{2+} . Les équilibres d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle ont aussi été évalués. Il a été trouvé que cette adsorption est de nature physique et que le taux d'élimination du zinc est considérable pour les basses températures ainsi que pour une faible granulométrie. Des bons rendements ont été enregistrés pour des valeurs élevées du rapport solide/liquide.

De leur part, Garcia et al. (1998) [10], dans une étude de l'adsorption des métaux lourds en solution par différentes argiles, ont remarqué que le pouvoir sorptionnel du Zinc par les argiles est dans l'ordre suivant: la sepiolite > la bentonite > la palygorskite > l'illite > la kaolinite, et que l'adsorption dépend du pH et de la granulométrie des particules. A pH= 4 et pour une concentration initiale de 50mg/l de métaux pris séparément, 90% du Zn, de Cu, et de Cd ont été retenus pour un rapport sépiolite/solution égale à 10g/l.

Dans le même contexte, Y. Roska et Stefanova (2001) [11], ont étudié l'élimination des métaux lourds en utilisant une argile Bulgarienne activée thermiquement à 750°C. Les résultats issus de ce travail montre que l'argile préparée donne de bon rendements vis-à-vis de la rétention des ions métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} présents en milieux aqueux. La cinétique d'adsorption de ces métaux lourds a été trouvée très dépendante du rapport solide/liquide. En milieu acide les cations métalliques sont éliminés par la combinaison de deux mécanismes ; la complexation de surface et la précipitation chimique. Il a été aussi constaté à travers cette recherche que l'adsorption des métaux est favorisée à une température supérieure à 40°C. La force ionique a un effet presque négligeable sur l'adsorption. Une possibilité de la régénération de cette argile en utilisant de l'acide nitrique HNO_3 (0.1M) a été aussi envisagée.

Dans une autre étude menée par S.Achour, L.Youcef ; (2003) [12], dont l'objectif était de tester et de comparer le pouvoir adsorbant de deux bentonites (sodique de Mostaganem et calcique de Maghnia) vis-à-vis de l'élimination du cadmium. Les adsorbants ont été utilisés à l'état naturel sans aucun traitement. En solution aqueuse, l'étude des cinétiques d'élimination du cadmium a montré que les phénomènes d'adsorption sur les argiles étaient réversibles mais la réaction était néanmoins très rapide et favorisée pour des doses importantes de bentonite. Par ailleurs, il a été signalé que la rétention du cadmium sur la bentonite semble s'effectuer selon plusieurs mécanismes compétitifs. Le cadmium a pu ainsi se comporter comme un cation échangeable, se complexer à des groupements fonctionnels à la surface de l'argile et subir une précipitation sous forme d'hydroxydes pour les valeurs élevées de pH.

D'une façon générale, les essais réalisés ont pu montrer que la bentonite de Mostaganem était plus performante que la bentonite de Maghnia quelque soit la variation des paramètres réactionnels testés.

Les capacités d'adsorption des ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} sur quelques argiles, publiées dans certains travaux scientifiques sont regroupées dans le tableau V.3 :

Tableau V.3: capacité d'adsorption de certaines argiles.

Métal	Adsorbant	q_{\max} (mg/g)	pH	Référence
Plomb	Kaolin	31.75	5	[13]
	Smectite	25	4	[14]
	Illite	25.44	7	[15]
	Montmorillonite	31.06	-	[16]
Cadmium	Kaolin	3.04	6	[17]
	Bentonite	9.27	6	[17]
	Montmorillonite	30.67	5.5	[18]
	Illite	5.26	3.5	[19]
Cuivre	Kaolin	7.47	6	[17]
	Bentonite	7.59	6	[17]
	Montmorillonite	25.5	6	[20]
Zinc	Bentonite	8.27	4	[21]
	Montmorillonite	13.27	3	[22]
	Clinoptilolite	17.8	-	[23]

V.3 Elimination des colorants

V.3.1 Elimination des colorants par adsorption sur les Argiles

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuir, lessive, papier, caoutchouc, cosmétiques, alimentaires et peintures, etc. [24]. Le déversement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les êtres humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes [25-27]. Pour remédier à cette situation et réduire l'impact de ce type de pollution, plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées. Cependant, ces méthodes sont très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé de l'opération et les quantités importantes de boues générées.

Pour cela, plusieurs recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement à faible coût en utilisant des matériaux naturels qui se trouvent en abondance (les argiles [28-35], la sciure du bois, la chitosane...) et des déchets agricoles comme adsorbants. L'utilisation de ces solides, dans le cadre de la protection de l'environnement, offre des avantages considérables du point de vue économique par rapport aux méthodes traditionnelles.

Plusieurs argiles ont été donc testées, à l'état natif ou traité, pour l'adsorption des colorants, entre autre on cite :

- **Les sépiolites**

Özcan et *al.* (2006) ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle [26], et par une sépiolite modifiée par un sel d'ammonium [27]. Les mêmes chercheurs mais dans un autre travail plus ancien, publié en 2004, ont étudié l'adsorption des colorants acides par la sépiolite naturelle [36].

- **Les zéolites**

Armagan et *al.* (2003) ont étudié l'adsorption des colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [37]. De leurs parts, Armagan et *al.* (2004) ont établi les équilibres d'adsorption de colorants réactifs sur des zéolites [38].

Dans une autre étude, Benkli et *al.* (2005) ont préparé une zéolite modifiée par un sel organique pour l'appliquer dans l'adsorption des colorants réactifs [39]. Dans un autre travail, Wang et ses collaborateurs (2006) ont utilisé une zéolite MCM-22 pour l'adsorption d'un colorant basique en solution aqueuse [40].

- **Les montmorillonites**

Une étude menée par Lee et *al.* (2001), sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (Cristal violet "VC", orange II "OR" et rouge phénolique "RP") par l'emploi d'une montmorillonite intercalée par des halogénures de cétylpyridinium (CP). Ces chercheurs ont pu confirmer le caractère organophile de ces nouvelles matrices obtenues et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption vis-à-vis des colorants testés dans l'ordre suivant : VC > OR > RP [41].

Toujours dans le même contexte, Wang et *al.* (2004) ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle [42]. De son côté, Wibulswas (2004) s'est

intéressé à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium [43]. Dans une autre étude, Polubesova et *al.* (2004) ont examiné l'adsorption de l'alizarinate par une montmorillonite sodique [44].

- Les smectites

Ogawa et *al.* (1996) ont étudié l'adsorption d'un colorant cyanine cationique par une smectite [45]. De leurs parts, et dans une étude récente, Guerra Denis et ses collaborateurs (2011) ont utilisé une smectite brésilienne prélevée de la région d'Amazon et modifiée par le 2-aminométhylpyridine dans l'adsorption d'un colorant textile « orange brillant 3R ». Après traitement chimique de cette argile, une nette amélioration de sa capacité adsorbante a été enregistrée, elle a pu être ramenée de 1.26 à 2.07 mmol.g⁻¹ [46].

- Kaolin

M. Dogan et *al.* (2009) [47], ont étudié l'élimination par adsorption, sur une kaolinite Turque, de deux colorants Maxillon jaune 4GL et Maxillon rouge GRL. L'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques a été envisagé (vitesse d'agitation concentration initiale, pH, force ionique). Les auteurs de ce travail ont aussi examiné l'effet de deux traitements réalisés (un premier chimique tandis que le deuxième est thermique) sur la cinétique d'adsorption des colorants. Plusieurs modèles cinétiques ont été testés.

De leur part, Ahmed BOULMOKH et *al.* [48], ont procédé dans leur travail à la détermination des caractéristiques structurales et physico-chimiques d'une argile provenant d'une mine située dans la région de Rokina (Guelma, Algérie) en vue d'étudier son comportement vis-à-vis de l'élimination de certains colorants textiles de synthèse (bleu, rouge et jaune), contenus dans les eaux usées de l'unité ELATEX de Souk-Ahras. Plusieurs traitements chimiques ont été testés par ses chercheurs afin d'avoir des échantillons argileux de nature cationique et pour les rendre plus efficace.

- Les bentonites

Ozcan et *al.* (2004, 2005, 2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodifiée [35], et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [40]. De leurs côtés, Baskaralingam et *al.* (2006) ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium [25].

Dans un autre travail, Hu et *al.* (2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle [49]. De leurs cotés, Al-Asheh et *al.* (2003) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse par une bentonite naturelle et une bentonite active à l'acide fort [50].

Toujours dans le meme contexte, les auteurs A-Karim et *al.* (2010) [51], dans un travail récent, ont étudié l'adsorption du colorant BM (bleu de méthylène) sur l'argile de la région de Safi (Maroc). Cet adsorbant a été utilisé à l'état brute (sans aucun traitement préalable) et à l'état purifié par NaCl 0.1M. Ces chercheurs ont examiné l'influence de nombreux paramètres physico-chimiques sur la cinétique d'adsorption notamment le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale du micropolluant. Les essais d'adsorption ont été menés en mode batch pour différentes valeurs du pH et une concentration initiale en Bleu de Méthylène égalé à 24 mg/l. L'élimination du bleu de méthylène a été trouvée très dépendante du pH est favorisée en milieu basique (pour $pH > PZC$). L'équilibre d'adsorption a été examiné en testant certains modèles des isothermes d'adsorption. A travers les résultats obtenus, il a été constaté que l'argile purifiée présente une bonne capacité d'adsorption du BM du fait qu'elle renferme un pourcentage très important de la fraction argileuse.

V.3.2 Utilisation des bentonites algériennes pour l'élimination des colorants

La bentonite algérienne a été largement exploitée dans le traitement des rejets de textiles et aussi dans l'élimination des colorants par adsorption. L'application de ce type d'argile dans le domaine d'épuration des eaux usées colorées a fait l'objet de beaucoup de travaux dont les plus importants sont les suivants :

Une étude menée par Kacha et *al.* (1997), a montré que l'adsorption des colorants suivants : vert Nylomine, jaune Supranol et rouge Foron sur la bentonite de Maghnia, est favorisée dans un milieu acide [52]. L'association de sel d'aluminium à la bentonite permet l'élimination de la quasi-totalité de ces colorants par une combinaison de coagulation-floculation et d'adsorption.

Dans un autre travail, Zouighir (1995) a montré que la bentonite de Maghnia peut éliminer efficacement quelques couleurs comme (le noir de B.T.N.U, le violet Cibacete et le rose sulfacide) des eaux résiduaires issues de l'usine de teinture de l'unité SOITEX de

Boufarik [53]. D'autres chercheurs ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la valence du cation d'échange de la montmorillonite [54].

De leur part, Rahal et *al.* ont mesuré la capacité maximale d'adsorption de la bentonite de Maghnia pour certains colorants : le bleu de méthylène (49,8 mg/g), l'Ecarlate Solophynil (4,8 mg/g), le jaune Kayarus (39,6 mg/g) et le bleu Astrazon (39,6 mg/g) [54].

Dans un autre laboratoire, Z. Dali-Youcef et *al.* (2006) ont détaillé dans leur travail les protocoles d'activation de deux matériaux, une vase récupérée du barrage de Fergoug (Ouest Algérien) et une bentonite prélevée du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia). Le premier adsorbant a subi une activation au chlorure d'ammonium, tandis que le deuxième une autre par l'acide sulfurique. Les matériaux ainsi synthétisés ont été utilisés comme adsorbants en vue de l'élimination du phénol et du colorant rouge utilisé dans l'industrie de textile, à partir de solutions aqueuses.

La vase activée s'est avérée un meilleur adsorbant pour le colorant rouge par rapport à la bentonite acidifiée ; en revanche la bentonite acidifiée présente plus d'affinité envers le phénol, avec une capacité d'adsorption limite égale à 32,23 mg/g. Les deux matériaux sont utilisés dans le traitement d'un rejet de l'industrie du textile ; une baisse remarquable de la DCO a été remarquée [55].

B. Benguella, A. Yacouta-Nour (2009) ont examiné l'adsorption de trois colorants utilisés dans l'industrie de textile, le Jaune Bezany, le Rouge Bezanyl et le Vert Nylomine par la bentonite et le Kaolin en solutions aqueuses. La Bentonite a été fournie à l'état finement broyé par la société (ENOF) de Maghnia tandis que le kaolin provient du gisement de Tamazert (El Milia). Les colorants testés sont utilisés par la société de la production de soie artificielle (SIOTEX) de Tlemcen. Les résultats obtenus, pour une concentration en colorant égale à 100 mg/l, ont montré qu'à l'équilibre la bentonite fixe le Jaune Bezanyl, le Rouge Bezanyl et le Vert Nylomine mieux que le kaolin [56].

V.4 Les argiles modifiées

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles brutes doivent être soumises à des préparations adaptées aux exigences de leurs utilisations. Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de nouveaux adsorbants à partir des argiles. Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles

et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganique, la liaison à des anions organiques et inorganiques (principalement sur les bords), le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, ou aux bases, le pontage avec différents cations polyhydroxo-métal, la polymérisation, la calcination, etc.[57]. Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile.

V.4.1 Les argiles activées à l'acide

Les argiles activées à l'acide (*acid-activated-clays*) font partie de la famille des argiles modifiées qui sont essentiellement composées des argiles organophiles (organo-clays), des argiles pontées (pillared-clays) et des argiles pontées mixtes (pillared-organo-clays). Ces quatre types d'argiles trouvent beaucoup d'applications dans le domaine de l'environnement surtout dans la dépollution des eaux usées chargées en polluants organiques et inorganiques. Elles sont aussi utilisées dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytique [58, 59]. L'attaque acide est une méthode utile pour étudier le comportement des minéraux argileux en tant que catalyseurs [61].

Les argiles activées à l'acide sont obtenues par attaque des argiles, à des températures élevées (variant de 60°C à 90°C), avec des acides inorganiques, le plus souvent H₂SO₄ [62] dont le coût de production est relativement faible [63]. D'autres études ont utilisé l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique [64].

Dans la littérature les argiles activées à l'acide ont été largement étudiées dans l'adsorption des métaux (Chegrouche et Bensmaili, (2002), [65] ; Bhattacharyya et Gupta, (2006), [16] ; Bhattacharyya et Gupta, (2007) [66] ; Eren et Afsin , (2009), [67]; Al- Jlili et Alsewailem , (2009), [68] ; Ali Rıza Kul et Hulya Koyuncu, (2010), [69]) et aussi dans l'élimination des colorants cationiques et anioniques (Fahn R., Fenderl K, (1983), [70] ; Tsai et al. (2003), [71]; Özcan et Özcan, (2004), [72] ; Eren et Hafsın, (2009), [73] et Manjot Kaur Toor, (2010), [74]) et du toluène Amari et al., (2010), [75]) et du 2,4,5-trichlorophenol (H. Zaghouane-Boudiaf et M. Boutahala., (2009), [76])

V.4.2 Mécanisme d'activation des argiles par les acides

L'activation à l'acide des argiles est un processus à deux étapes. Dans la première, il y a échange des cations interfoliaires par des protons H⁺, une quantité considérable de cations va être principalement remplacée par les cations d'hydrogène (voir Figure V.1). La deuxième

étape implique la dissolution (lixiviation) des cations Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} des couches octaédrique et tétraédrique [77]. Les cations Al^{3+} de la couche octaédrique sont généralement plus facilement lixiviés que les cations Si^{4+} de la couche tétraédrique, les groupements SiO_4 des couches tétraédriques restent en grande partie intacts. Ainsi, l'attaque acide provoque donc une destruction de la couche octaédrique. Ces transformations dans les argiles donnent lieu à des changements significatifs dans la capacité d'échange cationique (CEC), les caractéristiques chimiques et minéralogiques.

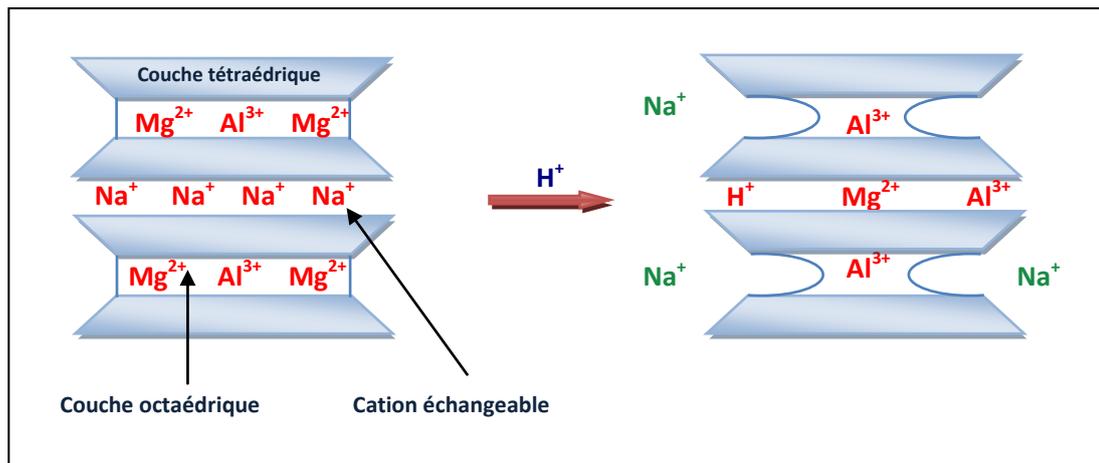


Figure V.1 Représentation de l'effet de l'activation acide [78].

Toutefois, pour empêcher le lessivage excessif des ions Al^{3+} à concentration élevée, ce qui se traduit par la destruction de la structure [79] et la diminution de la surface d'argile [80], il est essentiel d'employer une quantité appropriée d'acide. Hajjaji et El Arfaoui [81] ont étudié l'adsorption du Bleu de méthylène sur la bentonite activée à l'acide. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption peut diminuer après activation en utilisant certains acides à des concentrations très élevées. L'activation acide de la bentonite a été effectuée en la traitant avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 6,7N à sa température d'ébullition pour une durée de 3heure. L'acidité forte et la température élevée du milieu ont provoqué la décomposition de la structure de la montmorillonite et la formation d'un excès de couches de silice amorphes.

La destruction des couches octaédriques augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec le taux de magnésium dans la couche octaédrique [78].

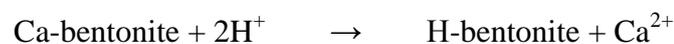
Ce processus est encore en discussion, il n'a pas été défini s'il est complet ou non. En outre, le traitement de la bentonite par les acides crée une mésoporosité renforcée avec d'importants

changements de texture et de structure [82]. De plus, il fait augmenter le nombre de sites actifs de l'argile, ses propriétés d'adsorption, sa surface spécifique, son acidité et sa porosité. L'augmentation de la surface est due essentiellement à la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [78].

Une étude de J.Ravichandran et *al.* [83] a montré qu'une activation de la montmorillonite avec de l'acide chlorhydrique à 1M permet d'avoir une meilleure surface spécifique. Au delà de cette concentration d'HCl, l'acide agit négativement sur les surfaces spécifiques des matériaux obtenus après traitement chimique.

Plusieurs activations à l'acide sulfuriques à différentes concentrations ont été aussi testées dans le travail de B. Tyagi et *al.* [84]. Ces chercheurs ont pu constater que la couche tétraédrique de l'argile commence à se détruire à partir d'une concentration de 3M en H₂SO₄.

De leur part, E. Güls_ah Kirali [85] et *al.* montrent que durant l'activation par l'acide, les cations existant entre les couches cristallines de la montmorillonite seront remplacés par les protons de l'acide minéral, et la structure sera partiellement détruite selon la réaction suivante :



Kara et *al.* (2003) [86], ont réalisé une étude comparative de l'effet de l'activation de la sépiolite par trois acides différents, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sur leurs propriétés de surface. Les résultats obtenus révèlent que la modification de l'argile par H₂SO₄ est plus efficace et rentable que celles réalisées par HCl et HNO₃. La surface spécifique a augmenté selon l'ordre suivant : H₂SO₄ > HCl > HNO₃. En outre, il a été trouvé que lorsque l'activation acide est suivie par une autre thermique, la surface spécifique de l'argile s'améliore considérablement.

En 2009, Eren et Afsin [73] ont étudié l'adsorption d'un colorant basique, le cristal violet (CV⁺) afin d'étudier le pouvoir de la bentonite dans l'élimination des cations de grande taille. Ces chercheurs ont testé une bentonite brute et une autre traitée à l'acide. Leurs résultats ont montré qu'un rapport acide argile égale à 0.2 (m/m) est suffisant pour augmenter considérablement la surface spécifique et les capacités adsorbantes du cristal violet sur les argiles.

Selon Diaz et De Souza Santos, (2001) [62], il a été constaté que les propriétés des argiles activées à l'acide sont contrôlées par plusieurs facteurs, entre autre on cite : la concentration d'acide, la température d'activation, le temps de traitement, le rapport acide/argile, la procédure de lavage et la température de séchage de l'argile issue du traitement chimique.

Conclusion

A partir de cette revue bibliographique, il peut être constaté qu'un grand nombre de matériaux naturels peuvent être utilisés comme adsorbants pour la dépollution des eaux usées riches en métaux lourds et colorants. Les Argiles occupent une place importante dans ce domaine et ont fait preuve de leurs efficacités en particulier dans l'élimination des cations métalliques tels que le cuivre et le zinc, éléments considérés dans ce travail, aussi dans le traitement des rejets de textiles chargés en colorants cationiques (bleu de méthylène, violet de gentiane...).

Références Bibliographiques

- [1] A. Netzer, D. E. Hughes. Adsorption of copper, lead, and cobalt by activated carbon. *Water Research*, 18 (1984), 927-933.
- [2] R. Leyva-Ramos, L. A. B. Jacome, J. M. Barron, L. F. Rubio. Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, B 90 (2002); 27-38.
- [3] R. R. Bansode, J. N. Losso, W. E. Marshall, R. M. Rao. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Biores Technol*, 89 (2003), 115-119.
- [4] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V. K. Garg. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005), 210-220.
- [5] J. F. Fiset, J. F. Blais, R. Ben Cheikh et R. D. Tyagi. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau ; Journal of Water Science*, vol. 13, n° 3, (2000), 325-349.
- [6] Marin J. Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa, Thèse ADEME, 25 octobre (2001).
- [7] B. Acemioglu, M. H. Aima. Sorption of Copper (II) Ions by Fine Sawdust. Publisher: Springer-Verlag Heidelberg, 62 (2004), Number 4.
- [8] Ulmanu M, Maranon E; Fernandez Y, Castrillon L., Anger I, Dumitriu D. Removal of Copper and Cadmium Ions from Diluted Aqueous Solutions by Low Cost and Waste Material Adsorbents. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 142, no. 1-4, January (2003), 357-373.
- [9] A. Mellah, S. Chergrouche. The removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat. Res.* Vol. 31, N°3 (1997), 621-629.
- [10] Garcia Sanchez A, Alvares Ayuso E. and Jimenez De Blas O. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clays Minerals*. vol 34 (1998), 469-477.
- [11] Roska Y, Stefanova. Metal removal by thermally activated clay marl. *J. Environ. Sci. Health*, A36 (3), (2001), 293-306.
- [12] S. Achour, L. Youcef. Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite sodique et calcique. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin (2003), 68-81.
- [13] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* 149 (2007), 283-291.
- [14] I. Chaari, E. Fakhfakh, S. Chakroun, J. Bouzid. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian Smectitic clay, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008), 545-551.
- [15] M. Eloussaief, M. Benzina. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 178 (2010), 753-757.
- [16] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clay. *Colloids Surf., physicochemi. Eng. Aspects A* 277 (2006), 191-200.

- [17] M. Ulmanu, E. Mara[~]non, Y. Fernandez, L. Castrillon, I. Anger, D. Dumitriu. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, Air, Soil Pollut.* 142 (2003), 357–373.
- [18] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *J. Hazard. Mater.* 128 (2006), 247–257.
- [19] I. Ghorbel-Abid, K. Galai, M. Trabelsi-Ayadi. Retention of chromium(III) and cadmium(II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination* 256 (2010), 190–195.
- [20] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008), 114–131.
- [21] A. Kaya, A. Hakan Oren. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *J. Hazard. Mater.* 125 (2005), 183–189.
- [22] S.H. Lin, R.S. Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 92 (2002), 315–326.
- [23] S. Coruh. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination* 225 (2008), 41–57.
- [24] Lee V.K.C, Porter J.F, McKay G. Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, (2003), 1281–1289.
- [25] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128 (2006), 138–144.
- [26] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S.. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, (2006), 90–97.
- [27] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto EDMA-sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 129 (2006), 244–252.
- [28] Ravikumar K., Deebika B., Balu K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 122 (2005), 75–83.
- [29] Ravikumar K., Pakshirajan K., Swaminathan T., Balu K. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* 105 (2005), 131–138.
- [30] Gupta V.K., Ali I., Mohan D. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Colloid Interf. Sci.* 265 (2003), 257–264.
- [31] Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Gajbe V. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004), 87–96.
- [32] Mittal A., Kurup Krishnan L., Gupta V.K. Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 117 (2005), 171–178.

- [33] Mittal A. Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 128 (2006), 233–239.
- [34] Bhattacharyya K.G., Sharma A., Azadirachta indica leaf powder as an effective adsorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Manage.* 71 (2004), 217–229.
- [35] Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004), 44–54.
- [36] Ozcan A.S., Tetik S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004), 301–320.
- [37] Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S. The removal of reactive azodyes by natural and modified zeolites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003), 725–732.
- [38] Armagan B., Turan M., Celik M.S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 170 (2004), 33–39.
- [39] Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Celik M.S., Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azodyes in fixed-bed reactors. *Water Res.* 39 (2005), 487–493.
- [40] Wang S., Li H., Xu L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci.* 295 (2006), 71–78.
- [41] Lee S.H., Song D.I., Jeon Y.W. An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite. *Environ Technol.* 22:3 (2001), 247–54.
- [42] Wang C-C., Juang L-C., Hsu T-C., Lee C-K., Lee J-F., Huang F-C. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 273 (2004), 80–86.
- [43] Wibulswas R. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004), 3–12.
- [44] Polubesova T., Epstein M., Yariv S., Lapidis I., Nir S. Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Na-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 24 (2004), 177–183.
- [45] Ogawa M., Kawai R., Kuroda K., Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites. *J. Phys. Chem. (US)* 100 (1996), 16218–16221.
- [46] Guerra Denis L. ; Silva Weber L. L.; Oliveira Helen C. P.; Viana Rubia R.; Airoidi Claudio. Organofunctionalized Amazon smectite for dye removal from aqueous medium—Kinetic and thermodynamic adsorption investigations. *J. Hazard. Mater.* 186 (2011), 675–682.
- [47] Mehmet Dogan, M. Hamdi Karaoglu, Mahir Alkan. Adsorption kinetics of maxillon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous material*, 165 (2009), 1142–1151.
- [48] A. Boulmouk, Y. Berredjeme, N. Bensid, K. Guerfi, A. Gheid ; Adsorption des Colorants Textiles par une argile modifiée ; *Annales de la Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur* Vol. 1, N° 1(2006), 8–13.
- [49] Hu Q.H., Qiao S.Z., Haghseresht F., Wilson M.A., Lu G.Q. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), 733–738.
- [50] Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L. The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Ads. Sci. Technol.* 21 (2003), 451–462.

- [51] Asmaa Bennani K, Badia M, Hachkar M. Élimination du colorant basique Bleu de Méthylène en solution aqueuse par l'argile de Safi ; Revue des sciences de l'eau ; Journal of Water Science, vol. 23, n° 4, (2010), 375-388.
- [52] Kacha S., M.S. Ouali., S. El Malah. Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Revue des sciences de l'eau, 2 (1997). 233-248.
- [53] Zouighir H., Bouras O., Khalaf H. Impact des colorants anionique du rejet de l'unité de textile Soitex–Boufarik sur l'eau et l'environnement. 2^{ème} colloque national Climat Environnement, 24–25 Décembre, Oran, Algerie, (1995).
- [54] Rahal F., purification des eaux résiduaires contenant le Bleu de Methylene, l'Ecarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon à l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. Thèse de Magister de l'Université des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).
- [55] Z. Dali-Youcef, H.Bouabdasselem, N.Bettahar. Élimination des composés organiques par des argiles locales ; C. R. Chimie, Volume 9, numéro 10, (2006) 1295-1300.
- [56] Belkacem Benguella ; Aicha Yacouta-Nour. Élimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin ; C. R. Chimie ; Volume 12, Issues 6-7 (2009), 762-771.
- [57] Hassina Zaghouane Boudiaf. Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. Mai (2011).
- [58] Rhodes C.N.,Franks M., Papers G.M.B., Brown R.R. The effet of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation catalysts .J. chem .Soc.Chem.Comm., (1991), 804-807.
- [59] C.N., Brown D.R. Structural characterisation and optimisation of acid treated montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. J.Chem.Soc.Faraday Trans. 88: (1992), 2269-2274.
- [60] Komadel P.,Janek M., Madejova J., Weekes A., Breen C. Acidity and catalytic activity of mildly acid- treated Mg- rich montmorillonite and hectorite. J.Chem.Soc.Faraday Trans., 93: (1997), 4207-4210.
- [61] Ravichandran J., Sivasankar B. Properties and catalytic activity of acid- modified montmorillonite and vermiculite. Clays Miner. 45 (1997), 854-858.
- [62] Diaz, F.R.V., De Souza Santozs, R.,. Studies on the acid activation of Brazilian smectite clays. Quim.Nova , 24: (2001), 343-353.
- [63] Kara,M,Yazer ,H., Sabah,E., Celic, M.S., Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite.Water Res. 37: (2003);,224-232.
- [64] Hülya Koyuncu. Adsorption kinetics of 3- hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite. Appl.Clay Sci., 38: (2008), 279-278.
- [65] Chegrouche S., Bensmaili A. Removal of Ga(III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. Water Res.36: (2002), 2898-2904.
- [66] Bhattacharyya K.G, Gupta S.S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II).and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. J.colloid Inter.Sci., 310 (2007), 411-424.

- [67] Eren E., Afsin B., An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study; *J. Hazard. Mater.*, (2008), 682-691.
- [68] AL-Jlil Saad A. Alsewailem Fares D. Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater. *Appl. Clay Sci.*, 42 (2009), 671-674.
- [69] Riza Kul A., Koyuncu H., Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *J. Hazard. Mater.* 179 (2010), 332-339.
- [70] Fahn R., Fenderl K. Reaction products of organic dye molecules with acid treated montmorillonite. *Clay Miner.* 18 (1983), 447-458.
- [71] Tsai W.T., LAI.C.W., Hsien K.J. The effect of pH and salinity on Kinetics of paraquat sorption onto activated clay. *Coll. Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, 224: (2003), 99-105.
- [72] Özcan, A.S. and Özcan, A. Adsorption of acid dyes from aqueous onto acid- activated bentonite. *J. Colloid and Interface Sci.* 276:(2004), 39-46.
- [73] Eren E., Afsin B., Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples. *J. Hazard. Mater.* 166 (2009), 830-835.
- [74] Manjot Kaur Toor. Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: Physicochemical modification and characterization. Mémoire de Master en Génie Chimique. Université de Adelaide, Octobre (2010).
- [75] Amari A., Chilendi M., Gannouni A., Bellagi A. Optimized activation of bentonite for toluene adsorption. *Appl. Clay. Sci.*, 47 (2010), 457-461.
- [76] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing* 100 (2011), 72-78.
- [77] Steudel. A., Batenburg. L.F., Fischer. H.R., Weidler. P.G. Alteration of non-swelling clays and magadiite by acid treatment. *Applied Clay Science* 44 (2009), 95-104.
- [78] Amiri Abdelali. Synthèse et caractérisation de la bentonite imprégnée par le vanadium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation de cyclohexène. Mémoire de Master en chimie. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. Juin (2011)
- [79] Dai, J.C., Huang, J.T. Surface modification of clays and clay-rubber composite. *Appl. Clay Sci.* 15: (1991), 51-65.
- [80] Diaz, F.R.V., De Souza Santos, R. Studies on the acid activation of Brazilian smectic clays. *Quim. Nova* 24:(2001), 343-353.
- [81] Hajjaji, M., El Arfaoui, H., Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Appl. Clay Sci.* 46:(2009), 418-421.
- [82] Venaruzzo J.L., Volzone C., Rueda M.L., Ortega J. Modified bentonite clay minerals as adsorbent of CO, CO₂ AND SO₂ gases. *Microp. and Mesop. Mater.* 56 : (2002), 73-80.
- [83] J. Ravichandran, B. Sivasankar. Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays and clay minerals*, Vol. 45, No. 6, (1997), 854-858.

- [84] B. Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006), 273-278.
- [85] E. Gulsah Kirali, Oral Lac. Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite. *Journal of Food Engineering*, 75 (2006), 137–141.
- [86] Kara, M., Yazer, H., Sabah, E., Celic, M.S. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Res.* 37:(2003), 224-232.

PARTIE PRATIQUE

Chapitre VI.

Méthodes d'analyse et procédures expérimentales

CHAPITRE VI

METHODES D'ANALYSE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

VI.1 Introduction

Dans cette partie nous présenterons les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. Notamment, la technique de dosage des métaux lourds (cuivre, zinc et cadmium) qui est la spectroscopie d'absorption atomique. Aussi la méthode de spectrophotométrie UV-visible pour le dosage des colorants. Les techniques de caractérisations des solides : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermique, la mesure de la granulométrie, la fluorescence X et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET seront aussi exposées

Nous détaillerons ensuite les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des ions métalliques et des colorants sur nos matériaux argileux.

VI.2 Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux argileux

VI.2.a Nature et origine de l'échantillon argileux

En Algérie, les gisements bentonitiques les plus importants se trouvent à l'ouest du pays. Ils ont été exploités depuis l'année 1950. A titre d'exemple, nous citons :

- Le gisement de Hammam Boughrara situé sur la rive droite de la Tafna au sud-est de Maghnia. Ses réserves géologiques globales sont estimées à plus de 1.032.000 tonnes à la fin de l'année 2002;
- Le gisement de M'Zila situé à 35Km au nord-est de Mostaganem à l'ouest de l'Algérie. Ses réserves sont estimées à plus d'un million de tonne.

La bentonite utilisée est extraite du premier gisement. Elle est commercialisée par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (ENOF) d'El-Harrach à Alger, et destinée à la fonderie, l'industrie de céramique ou le forage pétrolier et hydraulique. C'est un

matériau non traité, de couleur beige grisâtre et se présente sous forme de poudre finement broyée et conditionnée dans des sacs.

Une autre argile a été aussi utilisée dans cette étude, d'origine de Ain Smara (Constantine)

VI.2.b Préparation de la bentonite

Les argiles forment des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui forment des revêtements, couvrant les surfaces des particules argileuses. Ces impuretés peuvent être éliminées à l'acide.

Dans le but d'améliorer les capacités de rétention de la bentonite naturelle, nous avons opté, le long de la réalisation de ce travail, pour deux types de préparations des matériaux argileux :

La première consiste à une simple calcination à 600°C pendant deux heures dans un four électrique de type HERAEUS d-6450 HANAU, ce traitement a été utilisé pour l'argile de Ain Smara et aussi pour la bentonite. Tandis que la deuxième préparation, qui est une activation chimique en utilisant l'acide sulfurique, elle a été appliquée seulement à la bentonite.

Il a été observé, que la bentonite a changé de couleur du beige grisâtre au marron, après son traitement thermique.

Le protocole suivi pour l'acidification chimique est expliqué dans le paragraphe ci-dessous :

Dans un bécher muni d'un agitateur (barreau magnétique), on introduit une masse fixe de bentonite sèche tout en lui ajoutant un certain volume d'acide sulfurique (à 50% volumique). L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante (400 tr/min). Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 60°C, température que l'on maintient constante durant les deux heures du processus d'activation, en utilisant un agitateur thermostaté muni d'une électrode de température de type *BIBBY Stuart*. La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces d'acide.

Après 27 lavages, la conductivité du filtrat (eau de lavage) s'est stabilisée à une valeur égale à 4 $\mu\text{s/cm}$ (très proches de celle de l'eau distillée). Les mesures des conductivités ont été réalisées en utilisant un conductimètre de type *WTW Multi Line P4 Universal Meter*. La fin du lavage peut être aussi détectée par l'obtention d'un test négatif au BaCl_2 (élimination des ions SO_4^{2-})

Après lavage, on a procédé à un simple séchage de la bentonite à l'étuve à une température de 105°C jusqu'au poids constant. La bentonite obtenue de couleur blanche a été désignée par BA (bentonite acide).

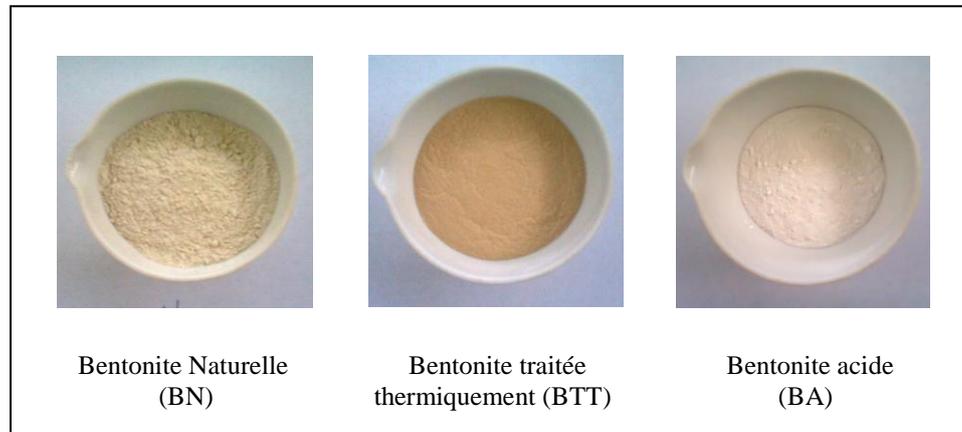


Figure VI.1 Les différents types de bentonite obtenus après traitements.

VI.2.c Détermination de la teneur en eau

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se charge d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance, se font piéger dans la structure, même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres.

Dans un creuset on met une certaine masse de bentonite brute et on la pèse. Ensuite on la met dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. A sa sortie de l'étuve, on la met pendant 30 minutes dans un dessiccateur puis on la pèse à nouveau, on répète l'opération jusqu'à stabilisation du poids.

Le taux d'humidité, relatif au matériau argileux, est le rapport de son poids anhydre sur son poids initial :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

Te l que :

P_1 : Le poids du creuset remplis avant séchage en (g).

P_2 : Le poids du creuset remplis après séchage en (g).

TH : pourcentage d'humidité dans l'échantillon

Cette mesure a été effectuée seulement pour la bentonite naturelle.

VI.2.d Détermination du pH du point zéro charge (pH_{ZC})

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos argiles traitées et non traitées, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives où son principe repose sur les étapes suivantes :

Le protocole expérimental suivi pour mesurer le point isoélectrique est celui décrit par Nandi et al [1].

- Préparation des solutions de NaCl à 0.01M et à différents pH initiaux allant de 2 à 12, le pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- Mise en contact des masses d'argiles (100 mg) avec 50ml des solutions précédentes sous agitation pendant 48h.

Le pH_{PZC} est déterminé par la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au pH_{initial}. (Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} = pH_{initial} intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}).

Concernant le pH de chaque argile, il a été mesuré par la mise en contact de 10 g d'argile dans une suspension de 100 ml d'eau distillée à température ambiante.

VI.3 Techniques de caractérisation des matériaux préparés

Afin de mieux connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, diverses techniques ont été exploitées.

Les méthodes d'analyse présentées dans cette partie du chapitre ont été utilisées pour caractériser nos matériaux argileux (la bentonite naturelle (BN), la bentonite traitée thermiquement « BTT » et celle traitée par l'acide « BA ») sont: la diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la technique de mesure de la surface spécifique (BET), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

VI.3.a Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en

plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés [2].

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8-ADVANCE de BRUKER –AXE. L'anticathode est en cuivre (raie Cu K α) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA). Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{VI.2})$$

Avec :

N : L'ordre de la diffraction

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X [3, 4].

VI.3.b Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [5].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [6] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur.

L'analyse a été faite sur des échantillons finement broyés d'argile, en utilisant la technique de pastillage. Une petite quantité d'argile est triturée avec du bromure de potassium (KBr) pur et sec. Le mélange obtenu est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame de faces parallèles. Cette lame ou pastille transparente est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

VI.3.c Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (thermogravimétrie ou TG en abrégé) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. La thermogravimétrie est le fait de quatre acteurs :

- l'échantillon ;
- la masse ;
- le temps ;
- l'environnement.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps.

Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse. La notion de régime de

température est volontairement large pour inclure les programmations linéaires, modulées ou autres [7].

L'ATG nous permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale des argiles étudiées, c'est à dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis.

L'appareil que nous avons utilisé est de type TGA- Q50 V6.3/ Build 189, Thermogravimetric Analyzer, équipé « *in situ* » d'un four permettant d'atteindre 1750°C. Les bentonites que nous avons caractérisées ont été soumises à une rampe de température allant de 20°C à 800°C. Le gradient de température est fixé à 5°/min sous un flux d'air de 40 mL/min.

VI.3.d Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique est un moyen de produire une image avec n'importe quel signal détectable résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon cible. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage donne des informations sur les caractéristiques microstructurales d'un matériau. Elle permet ainsi de visualiser les minéraux à des agrandissements variables [8].

Cette technique a été appliquée pour nos échantillons argileux. Les observations ont été réalisées au moyen d'un appareil Scanning Electron Microscope de type JSM-6490 LV (JEOL). Après lavage avec de l'eau déminéralisée 3 fois, les particules en suspension dans l'eau (0.01%) sont déposées sur un porte-échantillon recouvert d'un ruban adhésif à double-face. L'évaporation de l'eau a lieu à température ambiante pendant une nuit. La métallisation de la surface des échantillons est ensuite réalisée avec un mélange constitué de 60% de Palladium et 40% d'Or, pendant 5 min minutes sous vide à 1.2 kV et 5 mA d'intensité de courant imposé.

VI.3.e Mesures texturales, détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un solide représente l'aire totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules [9].

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physicochimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux [10].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface (faible ou élevée) [10].

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de connaître la capacité de la monocouche qui peut être estimée par la méthode de BET.

- **Méthode de BET (Brunauer, Emmet et Teller)**

Le modèle BET est appliquée pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

L'application du modèle BET conduit à la relation suivante (IV.3) qui représente en général assez bien les isothermes de type II.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{VI. 3})$$

Avec :

V (cm³/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative P/P_0

V_m (cm³/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : La constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{RT} \quad (\text{VI. 4})$$

On utilise en pratique l'expression linéaire précédente (IV. 3) de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$ [10, 11].

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$

A partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite BET on peut alors calculer C et V_m

La surface BET est déterminée à partir de V_m par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_M} \quad (\text{VI. 5})$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g),

N_A : Constante (nombre d'Avogadro),

a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$),

m : La masse de l'échantillon (g)

V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

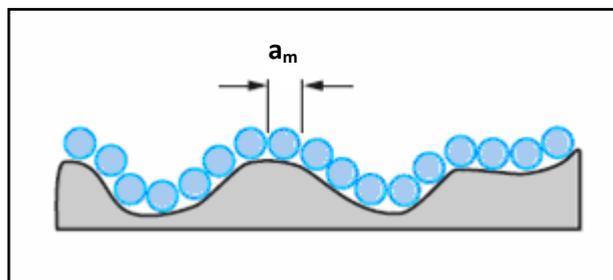


Figure VI.2 Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant [12].

La surface spécifique des bentonites a été estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C).

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les échantillons sont soumis au préalable sous une désorption à pression réduite ($<10^{-4}$ Torr), à une température égale à 300°C pendant 14 heures sous un vide poussé. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-195°C).

Dans notre travail, un appareil Sorptomatic 1990 (ThermoQuest CE Instruments) a été utilisé pour déterminer la surface spécifique et la distribution de taille des pores de nos échantillons d'argile.

VI.4. Méthodes d'analyses des solutions aqueuses des métaux lourds et des colorants

VI.4.a Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail pour le dosage des solutions relatives à l'adsorption des colorants est un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU UV-160A (cuves en quartz) qui couvre le domaine de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.

VI.4.b Spectrophotométrie à absorption atomique

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs car elle

présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire et facilité de préparation des solutions étalons [9].

Le spectrophotomètre à absorption atomique utilisé dans le dosage des cations métalliques étudiés dans ce travail est de type Absorption Atomic Spectrophotometer Spectra VARIAN ; AA-20plus.

VI.4.c Rappel du principe de la loi de Beer-Lambert

Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées, suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l (voir figure VI.3) [13].

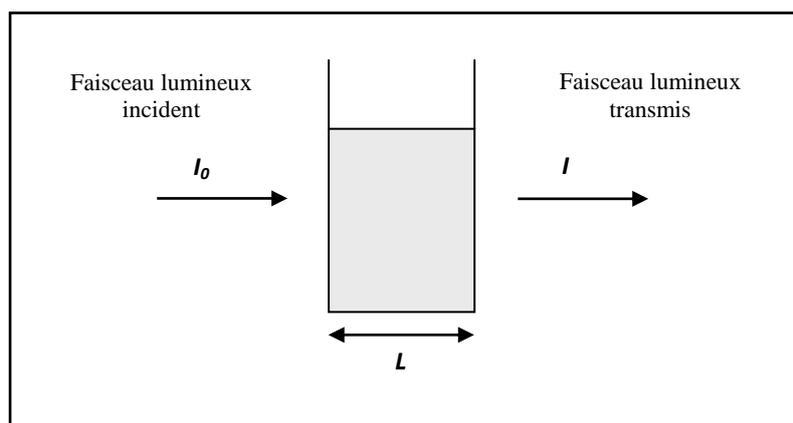


Figure VI.3 Schéma représentatif du principe d'absorptiométrie.

Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I :

$$I = I_0 e^{-k.l.C} \quad (\text{VI.4})$$

avec :

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes.

k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :
$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k l C}{2.3} = \varepsilon l C \quad (\text{VI.5})$$

- $\log \frac{I_0}{I}$ est appelé absorbance (A)
- $\frac{I}{I_0} = T$ est la transmittance
- ε est le coefficient d'extinction molaire : c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert [13] :

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{VI.6})$$

VI.5 Procédure expérimentale

VI.5.1 Préparation des solutions

- Tous les produits chimiques utilisés dans la procédure expérimentale sont de qualité analytique reconnue (Panreac, cheminova, Fluka, Merck, Labosi et BIOCHEM) ;
- Les solutions mères du cuivre et du zinc ont été préparées par dissolution de leurs sels dans l'eau distillée. Les sels du cuivre et du zinc utilisés sont les sulfates du cuivre et du zinc Hydratés ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) respectivement. Pour les colorants ce sont le Bleu de méthylène (CI 52015) et le Violet de Gentiane (CI 48770) qui ont été utilisés dont les formules chimiques sont successivement ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) et ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$).
- Toutes les solutions sont préparées par dilution d'une solution mère de concentration 1g/l du cuivre.
- Les pH des solutions colorées et métalliques, dont les concentrations initiales sont connues, ont été ajustés aux valeurs désirées par la soude NaOH 0.1M (1M) ou l'acide nitrique HNO_3 0.1M (1M) en utilisant un pH-mètre de type *pH M210, Standard pHmeter, MeterLab*. L'acide nitrique a été sélectionné pour le faible pouvoir complexant des nitrates, et la soude pour le faible caractère échangeable du sodium.

VI.5.2 Description des essais en batch d'adsorption

L'étude de l'élimination des ions métalliques et des colorants sur les différents types d'argiles (naturelles et traitées) sous l'effet de certains paramètres a été réalisée en batch. Le principe consiste à la mise en agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre,

dans un réacteur, une masse d'adsorbant avec un volume de la solution aqueuse du métal (ou du colorant) dans un rapport égale à 1g/l pour tous les types de polluants étudiés (sauf pour le zinc où r=10g/l).

Des prélèvements à des intervalles de temps préalablement définis sont effectués, les échantillons obtenus sont par la suite filtrés en utilisant des membranes Milli pores de 0.2 μ m de diamètre dans le but d'éliminer les particules solides et avoir des solutions limpides prêtes aux dosages. Les concentrations résiduelles en colorant ont été déterminées par mesure de leurs densités optiques en utilisant un spectrophotomètre UV-visible, tandis que pour celles des métaux lourds c'est la spectroscopie à absorption atomique qui a été utilisée, sachant que des courbes d'étalonnage (voir annexe) ont été préalablement établies à des longueurs d'onde spécifiques pour chaque élément. Les solutions aqueuses des métaux lourds étudiés Cu, Zn et Cd on été dosées par absorption atomique aux longueurs d'onde maximales 324.8, 213.9 et 228.8 nm respectivement, tandis que les absorbances correspondantes aux échantillons des colorants ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\max 1}$ = 663 nm pour le bleu de méthylène et $\lambda_{\max 1}$ = 583 nm pour le violet de gentiane (voir figure VI.4.a et b), tout en faisant des dilutions s'il est nécessaire afin de demeurer dans la fourchette de linéarité des courbes d'étalonnage.

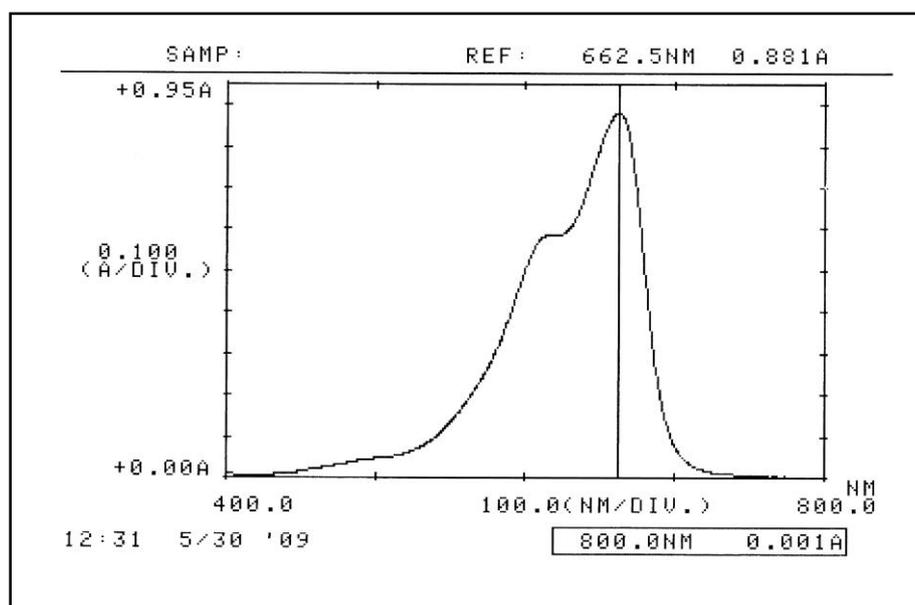


Figure VI.4 Spectre d'absorption du bleu de méthylène ($\lambda_{\max} = 662.5\text{nm}$).

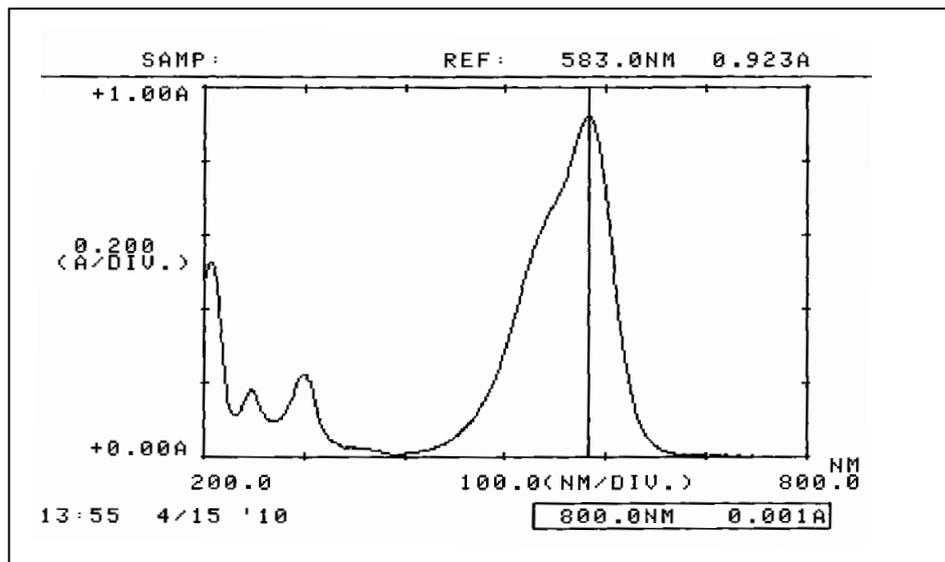


Figure VI.5 Spectre d'absorption du violet de gentiane ($\lambda_{\max} = 583.0 \text{ nm}$).

Durant la réalisation de ces expériences, on a pris soin de doser les échantillons directement, dans la mesure du possible, juste après la filtration. Dans le cas où les conditions étaient défavorables, on a procédé à une conservation des filtrats au froid et à l'abri de la lumière, afin d'éviter toute modification du contexte chimique et biodégradation des échantillons avant analyse.

Un blanc doit être également préparé pour évaluer la fixation sur les parois du réacteur et sur le filtre millipore lors de la filtration.

VI.6 Conclusion

Cette étude a montré que les modes opératoires précités sont réalisables à condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir :

- Une bonne préparation des échantillons argileux (lavage, suivi de la conductivité, séchage.....).
- Une maîtrise des conditions de conservation des solutions aqueuses préparées.
- Une répétition des essais d'adsorption (au moins trois fois) est indispensable, afin d'assurer une bonne reproductibilité de ces derniers.

Les techniques de caractérisation réalisées peuvent nous renseigner sur le maximum d'informations possibles sur l'état de l'échantillon, sa texture, sa morphologie et sa composition...., l'interprétation des résultats de ces tests de caractérisation et des essais d'adsorption en batch fera l'objet du prochain chapitre.

Références Bibliographiques

- [1] Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials*, 16, (2009), 387-395.
- [2] Lounis CHEKOUR . *Eléments de Diffraction des Rayons X & Travaux Pratiques*, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [3] John. Lynch. « *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation* ». Editions TECHNIP, 2^{ème} édition (2001) 124-300.
- [4] Svetlana Ivanova. *Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique*. Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur, (2004).
- [5] Horn Andrew. « *Spectroscopy for surface science* ». Edition John Wiley, New York. (1998).
- [6] Lecloux A. *Catalysis science and technology*. Edition Springer-Verlag, Berlin; (1981).
- [7] Jean-Louis DAUDON. *Thermogravimétrie. Techniques de l'Ingénieur, Éditions Techniques de l'Ingénieur ; (2012), P 1260*
- [8] Younoussa MILLOGO. *Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydrauliques : application au génie civil (bâtiment et route)*. Thèse de doctorat, Université de Ouagadougou, (2008).
- [9] Meryem IBN GHAZALA. *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Thèse de doctorat ; Université Mohamed V ; Maroc (2009).
- [10] Chem Eddine CHITOUR. «*Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide*», volume 2. Office des Publications Universitaires ; Algérie (1992).
- [11] J. Lynch. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2^{ème} édition (2001) 124-300*.
- [12] Philip LLEWELLYN., Jean ROUQUEROL., Laurent LUCIANI. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'Ingénieur ; Edition T.I (2012) ; p 1050*.
- [13] Sébastien SOURISSEAU. *Rappels de Cours / TP Spectroscopie UV visible*, Université d'Angers.

Chapitre VII.

Résultats et discussions

CHAPITRE VII

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre, qui constitue la partie cruciale de notre mémoire, est subdivisé en deux sections distinctes. Dans la première seront représentés essentiellement les résultats de caractérisation des matériaux naturels argileux utilisés dans cette étude. La seconde section a été consacrée à la présentation et l'interprétation de tous les résultats issus des essais en batch de l'élimination des ions métalliques (Cuivre et Zinc) et des colorants par adsorption sur des argiles locales naturelles et traitées.

SECTION A : Résultats de la caractérisation des adsorbants

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales ainsi que la composition chimique des matériaux argileux traités et non traités (naturels), diverses techniques ont été utilisées. Pour cette étude, on s'est intéressé à l'application des méthodes de caractérisation suivantes :

- Caractérisation physico-chimique de la bentonite naturelle
- Analyse chimique et élémentaire.
- Diffractions des rayons X (DRX).
- Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).
- Analyse thermogravimétrique (ATG).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Physisorption d'azote à 77 K (BET).

Ces techniques permettent de mettre en évidence les modifications structurales qui sont la conséquence d'un changement de la composition chimique durant les processus d'activation thermique et acide.

VII.A.1 Composition chimique de la bentonite naturelle (brute)

La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite des gisements de Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé (telle que 62 % des particules possèdent un diamètre inférieur à 2 μm) par la société (ENOF) « Entreprise Nationale des substances utiles et des produits non ferreux, Algérie », le tableau ci-dessous donne la composition chimique on oxyde de cette bentonite.

Tableau VII.A.1 : Composition chimique de la bentonite naturelle

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	FeO	Perte au feu
(%) en masse	65.2	17.25	3.10	2.15	2.10	1.20	0.60	0.20	-	8.20

Le tableau VII.A.1 montre clairement que le silicate et l'alumine est l'oxyde majoritaire dans la composition chimique de la bentonite naturelle, d'autres oxydes secondaires sont aussi présents tels que les oxydes de magnésium et de sodium.

Le type d'argile peut être déterminé par le calcul du rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Pour la bentonite de Maghnia, ce rapport est de 3.78 confirmant ainsi la nature montmorillonitique de cette dernière

VII.A.2 Caractéristiques physico-chimique de la bentonite algérienne à l'état brut

Quelques propriétés physico-chimiques de la bentonite dans son état naturel ont été mesurées par des simples essais réalisés au laboratoire dont les procédures expérimentales ont été déjà décrites auparavant dans la partie matériels et méthodes.

Tableau VII.A.2 : Quelques caractéristiques de la bentonite naturelle.

Paramètres	Taux d'humidité (%)	Densité apparente	pH (10 g/l)	Conductivité (0.5 g/l)
Valeurs	10.98	2.51	9.23	49.58 $\mu\text{S}/\text{cm}$

D'après ce tableau, on peut remarquer que le taux d'humidité de cette bentonite est important. Cela explique le caractère hygroscopique de ce type d'argile. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuilles de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés.

Un pH de 9.23 révèle la basicité de la bentonite, le caractère basique de la bentonite est peut être dû aux sels basiques solubles comme les carbonates et les bicarbonates alcalins ou les silicates, qui entrent dans la composition des bentonites.

VII.A.3 Détermination du caractère acido-basique de la bentonite

Le caractère acido-basique de la bentonite naturelle a été déterminé selon une procédure expérimentale simple. Différentes quantités d'argile ont été introduites dans 100 ml d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation, la mesure du pH est effectuée sur les échantillons filtrés (filtration sur membrane millipores 0.2 μm).

D'après la figure ci-dessous, on remarque une augmentation du pH des filtrats en fonction de l'augmentation de la masse de bentonite ajoutée.

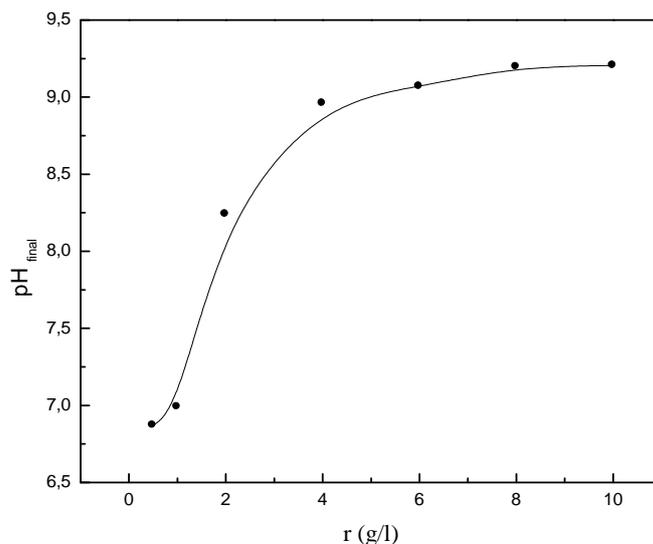


Figure VII.A.1 Représentation de la variation du pH de la solution en fonction de la masse de la bentonite brute.

En présence de bentonite, l'allure de l'évolution pH du milieu augmente avec l'introduction de masses de plus en plus importantes, ceci met en évidence le pouvoir basique des groupements fonctionnels de cet adsorbant. Enfin, un fort caractère basique caractérise la surface de la bentonite utilisée ; un pH de 9 pour des masses d'argile supérieures à 4 g.L^{-1} .

VII.A.4 pH du point zéro charge (pH_{pzc}) de la bentonite

Le résultat de la méthode en batch pour la détermination du pH_{PZC} est représenté sur la figure VII.A.2

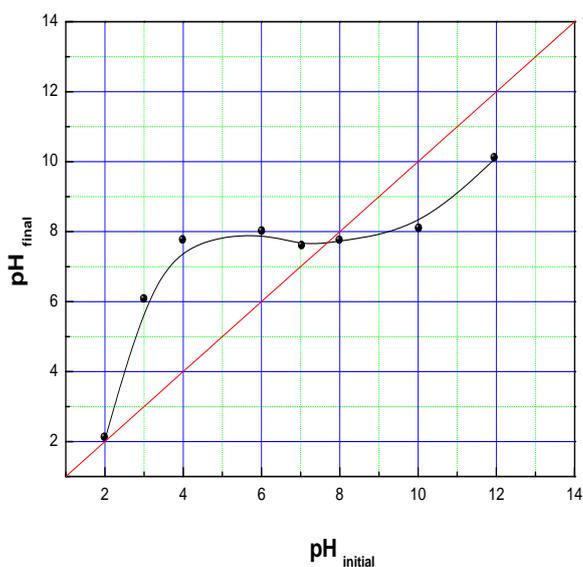


Figure VII.A.2 Détermination graphique du pH du point zéro charge.

D'après ce graphe, on remarque que dans les intervalles des pH initiaux allant de 2 à 6 et 8 à 12, les valeurs du pH final augmentent avec l'accroissement des valeurs du pH initial. Alors que dans la plage des pH initiaux de 6 à 8, on constate une quasi-stabilité, le pH final varie très peu ce qui correspond à la plage exercée par le pouvoir tampon de la bentonite. Le plateau formé par cette constance du pH final peut être attribué au changement de la charge de surface de l'adsorption du positif vers le négatif et vice versa. D'après ce même graphe, le plateau est obtenu à la valeur de pH de $7.62 \pm 0,02$; ce pH correspondrait au pH de point de charge nulle de la bentonite. La figure VII.A.3 illustre la variation de la charge de surface de la bentonite en fonction du pH.

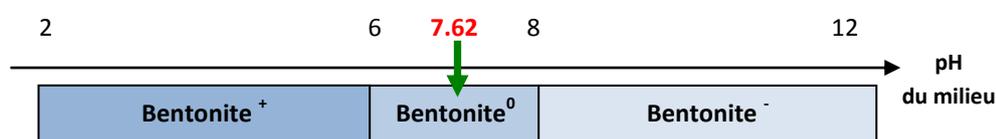


Figure VII.A.3 Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de la solution

VII.A.5 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires correspondantes aux argiles étudiées ont été réalisées au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Service Central d'Analyse (CSA), de Lyon (France). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau VII.A.3 : Résultats de l'analyse élémentaire de la bentonite traitée thermiquement à différentes températures.

Bentonite Naturelle													
Elément	Si	Al	Cu	Mg	Ca	Na	Fe	K	P	Ti	Cl	N	C
% massique	26.04	8.20	<50 ppm	1.47	0.28	3.14	1.15	2.18	<100 ppm	0.07	0.17	<0.1 ppm	0.44
Bentonite 100													
Elément	Si	Al	Cu	Mg	Ca	Na	Fe	K	P	Ti	Cl	N	C
% massique	28.07	8.75	<50 ppm	1.63	0.31	3.48	1.27	2.34	<50 ppm	0.08	0.16	<0.1 ppm	0.49

Bentonite 300													
Elément	Si	Al	Cu	Mg	Ca	Na	Fe	K	P	Ti	Cl	N	C
% massique	28.86	8.92	<50 ppm	1.55	0.30	3.41	1.27	2.46	<0.03 ppm	0.07	0.17	<0.1 ppm	0.42
Bentonite 600													
Elément	Si	Al	Cu	Mg	Ca	Na	Fe	K	P	Ti	Cl	N	C
% massique	29.51	9.14	<50 ppm	1.62	0.31	3.55	1.31	2.48	<100 ppm	0.08	0.18	<0.1 ppm	0.24

Indice : de 100 à 600°C associé à la température de calcination

Ces résultats montrent que le silicium et l'Aluminium sont les éléments majoritaires pour ces trois types d'argile calcinée.

Le pourcentage de Sodium est supérieur à celui du Calcium ceci révèle le caractère sodique de la bentonite utilisées. La présence du potassium (K) et du sodium (Na) peut être attribuée à l'existence de la minérale illite dans l'argile brute, chose qui été confirmée par l'analyse par diffraction RX.

Les éléments N, Cu et P se trouvent à l'état de traces.

L'oxygène n'a pas été représenté dans ce tableau, mais en réalité c'est un élément prédominant dans la composition de l'argile, vu que la quasi-totalité des éléments précédents se trouve oxydés (voir tableau VII.A.1). La fraction massique de l'oxygène est dans l'ordre de $42 \pm 6\%$.

L'activation thermique de la bentonite brute a entraîné une augmentation dans le pourcentage massique de la majorité des éléments de composition (Si, Al, Na, K, Mg...) ce qui se traduit par l'augmentation de la structure cristalline de cette dernière tout en éliminant les impuretés par effet de l'élévation de la température.

La figure ci dessous montre l'effet du traitement thermique sur la couleur des échantillons de la bentonite caractérisés par analyse élémentaire :

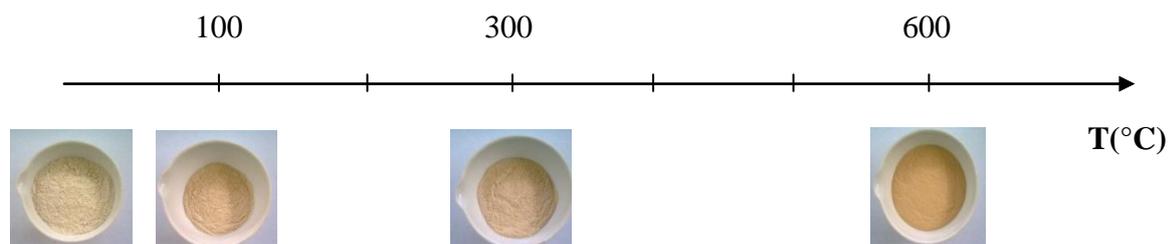


Figure VII.A.4 Changement de la couleur des échantillons au cours du traitement thermique

VII.A.6 Caractérisation par Diffraction des rayons X

La minéralogie de la bentonite a été mise en évidence par l'utilisation de l'analyse par diffraction des rayons X, qui permet de caractériser les différentes phases présentes et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines.

Nous représentons sur la figure (VII.A.3) les diffractogrammes DRX de la bentonite naturelle. Les distances réticulaires $d_{(hkl)}$ mesurées, peuvent être, selon leurs valeurs, attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape, l'interprétation qualitative et le dépouillement des diffractogrammes permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature (Fiches ASTM insérées en annexe) et publié par ICDD « International Centre for Diffraction Data ».

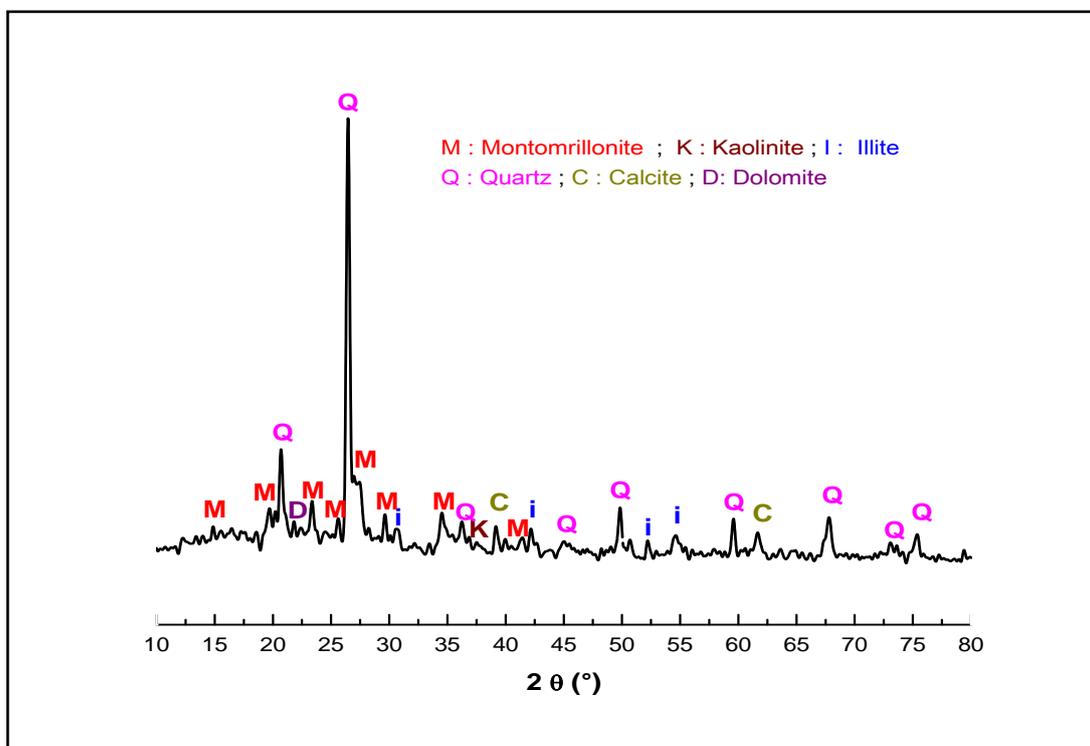


Figure VII.A.5.a Spectre RX de la bentonite naturelle.

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute a révélé la présence des phases cristallines suivantes: la montmorillonite et l'illite avec une petite trace de kaolinite.

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) ont été trouvées composées essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

Les résultats de l'analyse aux rayons X sont donnés sur les tableaux suivants :

Tableau VII.A.4.a: Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses de la bentonite brute.

Phase argileuse												
2θ (°)	Montmorillonite							illite				kaolinite
		14.88	19.72	23.36	27.44	29.64	34.52	41.44	25.62	30.58	42.18	54.62
d (Å)	5.95	4.49	3.80	3.24	3.01	2.59	2.17	3.47	2.92	2.14	1.68	2.46

Tableau VII.A.4.b: Angles de diffraction et distances réticulaires des impuretés de la bentonite naturelle.

Impuretés												
2θ (°)	Quartz							dolomite			Calcite	
		20.70	26.66	36.24	45.48	49.86	59.58	67.8	21.82	52.22	59.58	39.16
d (Å)	4.28	3.34	2.47	1.99	1.82	1.55	1.38	4.07	1.75	1.55	2.25	1.50

D'après ces résultats on remarque que le diagramme DRX de l'échantillon de la bentonite naturelle, montre plusieurs pics relatifs à la présence de la montmorillonite, en particulier à $d = 4,49$ et $34,52$. Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut, comme étant une bentonite d'origine montmorillonitique. D'autres pics observés vers $42,18^\circ$ et $54,62^\circ$ ont été attribués à la présence de l'illite. Quant à lui le seul pic caractéristique de la forme argileuse kaolinite a été enregistré à $2\theta = 27,5^\circ$

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($2\theta = 20,89$; $26,53$; $50,3$ et $60,1^\circ$ c'est-à-dire $d = 4,23$; $2,99$; $1,81$ et $1,45 \text{ \AA}$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($d = 2,99 \text{ \AA}$, $2\theta = 29,97^\circ$) et ($d = 2,27 \text{ \AA}$, $2\theta = 39,58^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($d = 4,02 \text{ \AA}$, $2\theta = 22,10^\circ$) et à ($d = 2,89 \text{ \AA}$, $2\theta = 30,92^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

Cependant, il faut noter que cette argile comporte aussi d'autres composés, non cristallisés, tels que les oxydes de fer, de manganèse et de potassium amorphes, qui ne sont pas détectés par diffraction des rayons X. C'est pourquoi nous avons utilisé d'autres techniques telles que l'analyse élémentaire et l'EDX afin d'identifier ces composés.

La figure suivante montre les différentes modifications engendrées par la calcination de la bentonite sur les diffractogrammes RX :

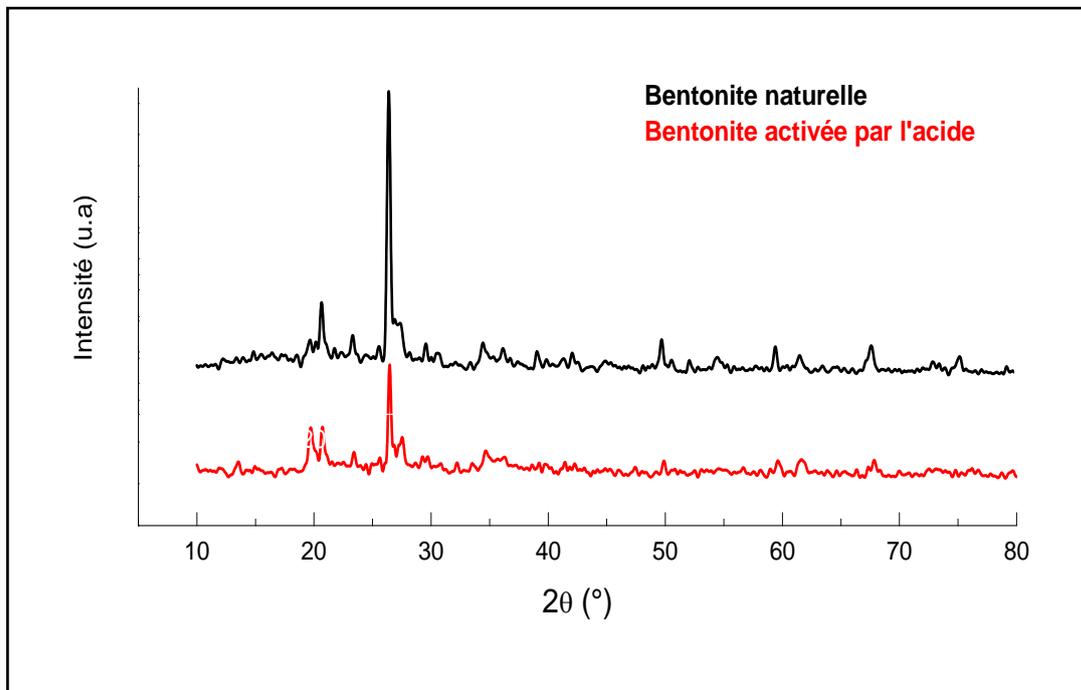


Figure VII.A.5.b Spectres DRX de la bentonite naturelle et acide.

L'examen de ces deux diffractogrammes montre :

- Une diminution dans l'intensité de la plupart des pics de diffraction de la bentonite activée à l'acide particulièrement ceux observés vers $2\theta=23.36^\circ$ et 29.64° pour la montmorillonite et 20.72° et 49.86° pour le quartz, ceci peut être expliqué par le fait que l'attaque par l'acide sulfurique a entraîné une dissolution de certains cations de la couche octaédrique, aussi une réduction partielle de certaines impuretés de la bentonite brute. Des résultats semblables ont été trouvés par plusieurs auteurs, entre autre on cite : M.A. Didi et *al* [1], T. Novakovic et *al* [2].
- Une intensification des pics principalement localisés à $2\theta=19.78^\circ$ et $26,605^\circ$ relatifs à la présence de la montmorillonite
- Apparition de deux nouveaux pics vers 14.98° et 26.58° , raies masquées initialement par les impuretés.

- Réduction de la cristallinité de cette bentonite par la disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz. La bentonite activée dévoile donc une structure amorphe. Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par A.K. Panda et *al* [3]

Il a été mentionné dans la littérature que même les espaces interfoliaires subissent elles aussi une baisse dans leurs valeurs (intervalle non représentée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

Il faut noter qu'après traitement à l'acide de la bentonite brute, nous remarquons une augmentation significative du bruit de fond qui peut être associée à la formation de produits amorphes durant cette activation chimique. Des résultats similaires ont été trouvés pour des argiles caméroniennes étudiées par Nguetnkam et *al* [4]

VII.A.7 Caractérisation par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux argileux, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution et de suivre les changements structuraux au cours de l'activation acide et thermique.

L'énergie transmise est reportée en fonction du nombre d'onde du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Les spectres obtenus, représentés sur les figures VII.A.6 (a-d), ont été enregistrés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons, comme suit :

a) *Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse*

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH.

- **Groupements OH**

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ et entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3400 cm^{-1} très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640 cm^{-1} , le pic correspond aux vibrations d'élongation de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonné soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}) soit à 2 atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}). Pour le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3626 cm^{-1} et révèle ainsi la présence d'aluminium dans la structure des bentonites analysées.
- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1} .
- la bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

- **Liaisons Si-O**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . elle peut aussi se situer vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1} .
- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O- Al^{VI} , Si-O- Mg^{VI} et Si-O-Fe, les métaux ici (Al, Mg et Fe) sont ceux situés en position tétraédrique.

- **Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)**

Dans les montmorillonites, les vibrations $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer (Fe) et l'aluminium (Al), en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de 815-915 cm^{-1} , pour le cas de l'échantillon analysé de la

bentonite brute, il présente un pic à 917.3 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1027 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

Les bandes d'absorption observée confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons : Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg, Al-OH-Al et Al-OH-Mg [5]

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés. Celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 3800 cm^{-1}) jusqu'aux unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (vers 500 cm^{-1}).

Le tableau ci-dessous regroupe les principales bandes décelées sur les spectres FTIR des trois échantillons de bentonite

Tableau VII.A.5 : Principales bandes d'absorption IR des bentonites étudiées

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Vibration et groupements probables
Bentonite Naturelle	Bentonite traitée thermiquement	Bentonite traitée à l'acide	
3625	-	3623	Elongation - OH, [Al-OH-Al]
3456	3444	3430	Elongation - OH de l'eau
1639.9	1634.5	1634.0	Déformation - OH de l'eau adsorbée entre les feuillets
1462.2	-	-	Déformation - OH de l'eau adsorbée entre les feuillets
1383.9	1383.4	1383.8	Présence de calcite (CaCO ₃) ; pic très faible
1115	1220	1200	Elongation Si-O (hors du plan)
1036.1	1035.5	1039.1	Elongation Si-O (dans le plan)
917.3	-	917.5	Déformation Al-OH-Al
868	-	-	Déformation Al-OH-Fe
837	-	837	Déformation Al-OH-Mg
795.8-779.0	794.9-778.4	795.6-778.9	Quartz
694.7	694.4	694.5	Déformation Si-O-Al et/ou Quartz
522.0	543.5	525.4	Déformation Si-O-Al
467	445	445	Déformation Si-O-Mg

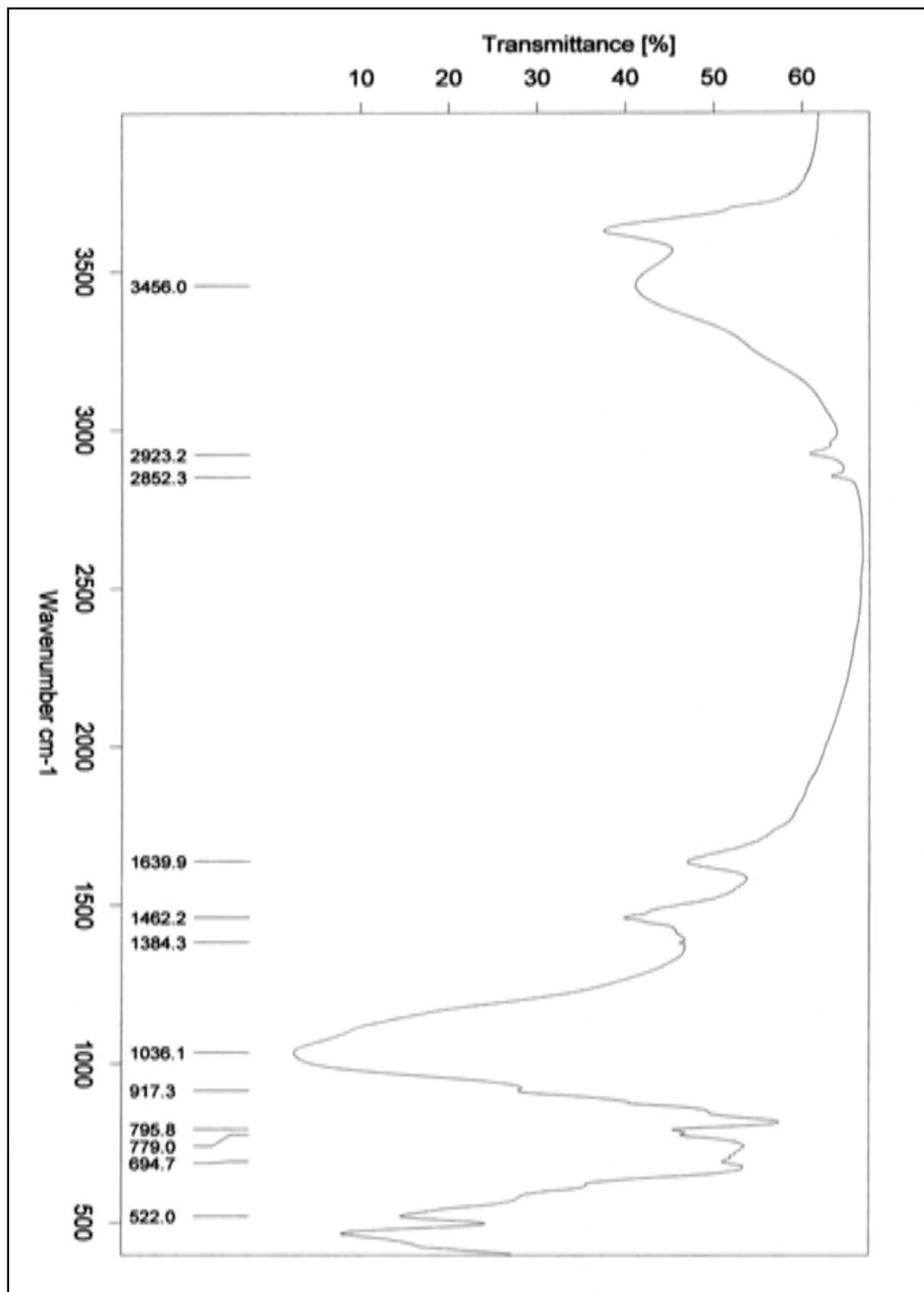


Figure VII.A.6.a Spectre IR de la bentonite Naturelle.

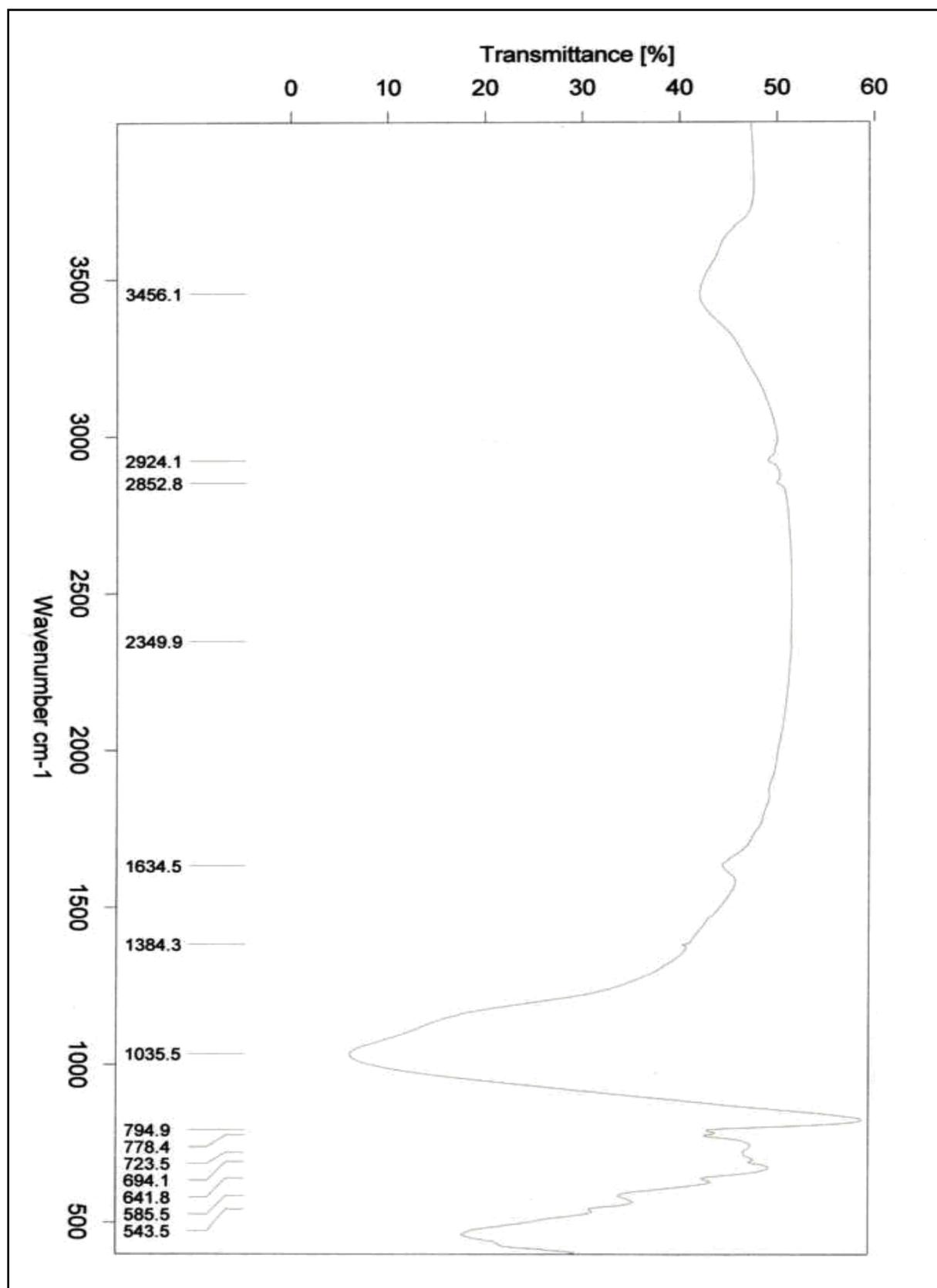


Figure VII.A.6.b Spectre IR de la Bentonite calcinée.

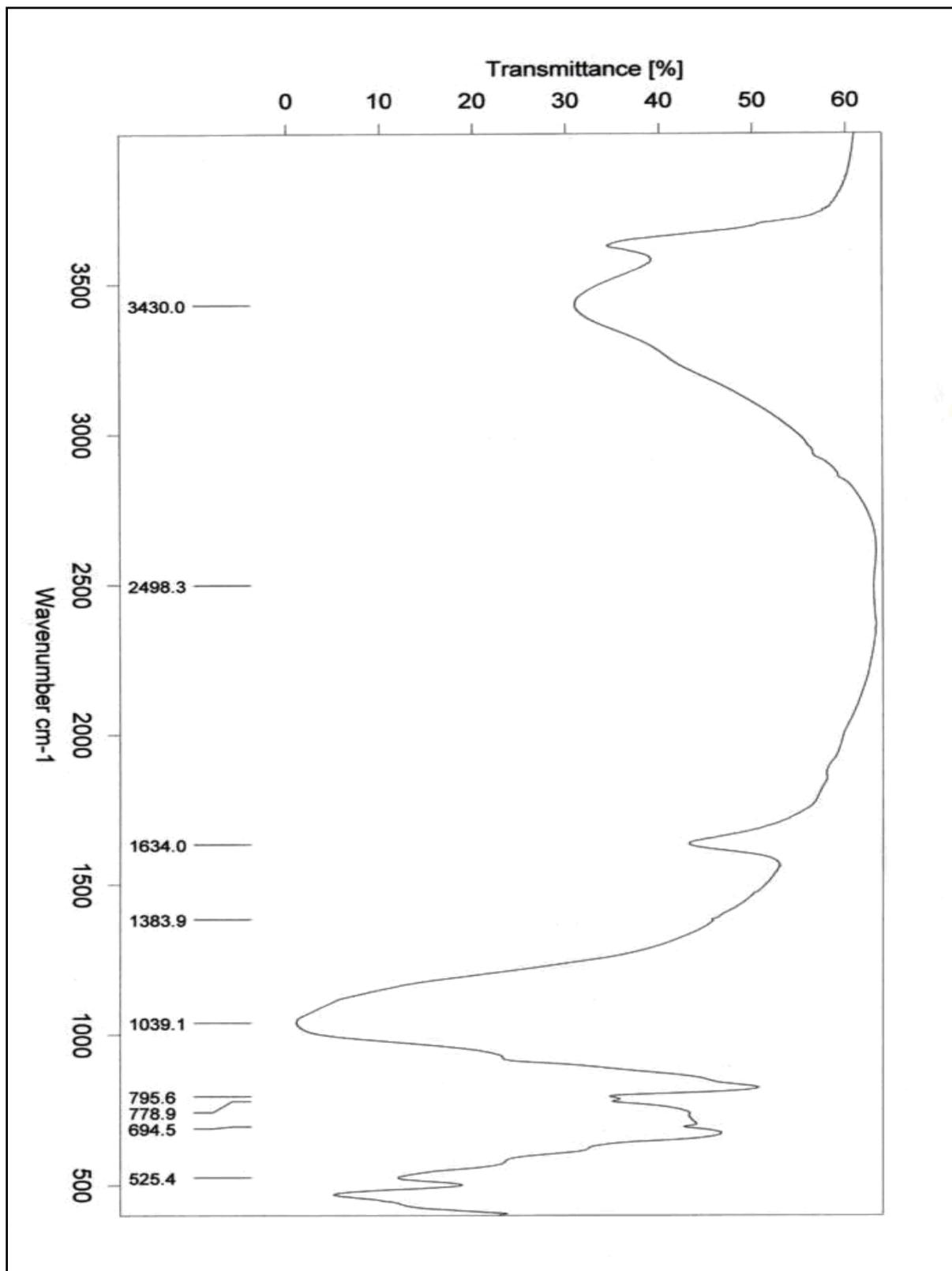


Figure VII.A.6.c Spectre IR de la Bentonite traitée par l'acide.

➤ Effet de l'activation thermique et acide sur les spectres IR

Nous reproduisons par la Figure VII.A.8.d les spectres IRTF superposés des trois échantillons de bentonite étudiés.

Le spectre IR de la bentonite locale brute est pris comme référence pour interpréter toutes éventuelles modifications structurales au niveau des argiles activées dans les différentes conditions expérimentales envisagées.

Il a été constaté, dans les travaux publiés de J. Majedova et al [6], de Safa Ozcan et al [7] et de Zorica P. Tomić et al [8], que l'acide sulfurique attaque la structure lamellaire de l'argile et conduit à une libération graduelle des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+} des sites octaédriques et Al^{3+} , Fe^{2+} des sites tétraédriques. Les spectres IR des argiles activées, sur la figure VII.A.8.d, confirment ces propos. Les groupements OH, associés aux métaux cités, sont graduellement libérés en conduisant à la disparation complète des petites bandes observées, sur le spectre de la bentonite naturelle, à 868 cm^{-1} [Al-OH-Fe] et à 835 cm^{-1} [Al-OH-Mg], aussi à la diminution de l'intensité de la bande vers 917 cm^{-1} [Al-OH-Al], traduisant ainsi l'attaque de la couche octaédrique. Cette bande a disparu totalement sous l'effet de la chaleur pour la bentonite traitée thermiquement.

La diminution de l'intensité de la bande centrée vers 3625 cm^{-1} , attribuée à la liaison [Al-OH-Al], caractéristique des vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques, indique la libération progressive des ions Al^{3+} , ceci confirme aussi l'attaque de cette couche (octaédrique). Le traitement thermique entraîne une disparition totale de cette bande. Des résultats semblables ont été rapportés dans le travail d'Al Khatib et al. [9].

Pour les deux argiles traitées, la couche tétraédrique a été également attaquée car la bande, vers 522 cm^{-1} , assignée à la vibration de déformation [Si-O-Al] diminue d'intensité alors que la bande à 470 cm^{-1} , caractéristique de la silice amorphe, devient plus intense pour la bentonite acide seulement. Cette attaque est également confirmée par l'augmentation de l'intensité de la bande vers 694 cm^{-1} caractéristique du quartz.

La large bande observée à 3456 cm^{-1} sur le spectre de la bentonite naturelle, attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau, migre vers les basses fréquences (3444 et 3430 cm^{-1}), s'élargit, diminue d'intensité et devient moins perçue spécialement pour la bentonite calcinée. Ce phénomène s'explique par le fait que le lessivage des cations de

substitutions octaédriques entraîne une perte d'eau et des groupements hydroxyles qui leurs sont liés, signe du développement du processus de déshydroxylation.

Le doublet observé vers 789 à 780 cm^{-1} est caractéristique de la présence de quartz dans l'échantillon, ce dernier diminue d'intensité pour la bentonite acidifiée et celle activée thermiquement.

Il est à signaler que la bande vers 1036 cm^{-1} augmente légèrement d'intensité après traitement de l'argile par la solution d'acide au dépend du massif vers 1000 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de valence de la silice. Cela traduit la rupture des liaisons tétraédriques [Si-O-Si] pour conduire à la formation de la silice amorphe [Si-O]. Les mêmes constatations ont été faites par Safa Ozcan et *al* [7].

La bande située à 1639.9 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires. Cette bande observée, pour les trois supports, voit son intensité considérablement atténuée surtout pour le spectre de la bentonite thermiquement traitée. La calcination à 600°C a permis donc la disparition d'une partie de l'eau de la bentonite.

Les spectres IRTF de toutes les matrices argileuses étudiées montrent une atténuation de l'intensité de la majorité des bandes d'absorption relatives au groupement OH, indiquant par là, le remplacement des molécules H_2O par celles de l'acide sulfurique pour la bentonite acidifiée (BA) et la disparition presque totale de cette eau pour la bentonite traitée thermiquement (BT). Les deux couches octaédrique et tétraédrique ont été attaquées par la chaleur et la température.

Puisque la calcination entraîne une désydroxylation, il a été constaté que l'effet de la température a été manifesté par la diminution des intensités, ou la disparition totale, des bandes attribuées aux vibrations de déformation et d'élongation des groupements OH. Le même phénomène a été observé par F.G.E. Nogueira et *al*. [10]

Outre la mise en évidence des modifications structurales dans le matériau argileux, la spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer la présence ou non de l'acide sulfurique retenu à la surface de l'argile après activation chimique. L'absence d'une bande d'absorption vers 2500 cm^{-1} , caractéristique du groupement S-OH, dans le spectre de la bentonite acide est un indice direct de la disparition totale des ions sulfates après plusieurs lavages à l'eau

distillée, pour ne garder que l'acidité de surface due à l'échange des cations métalliques contre les protons H^+ de l'acide sulfurique.

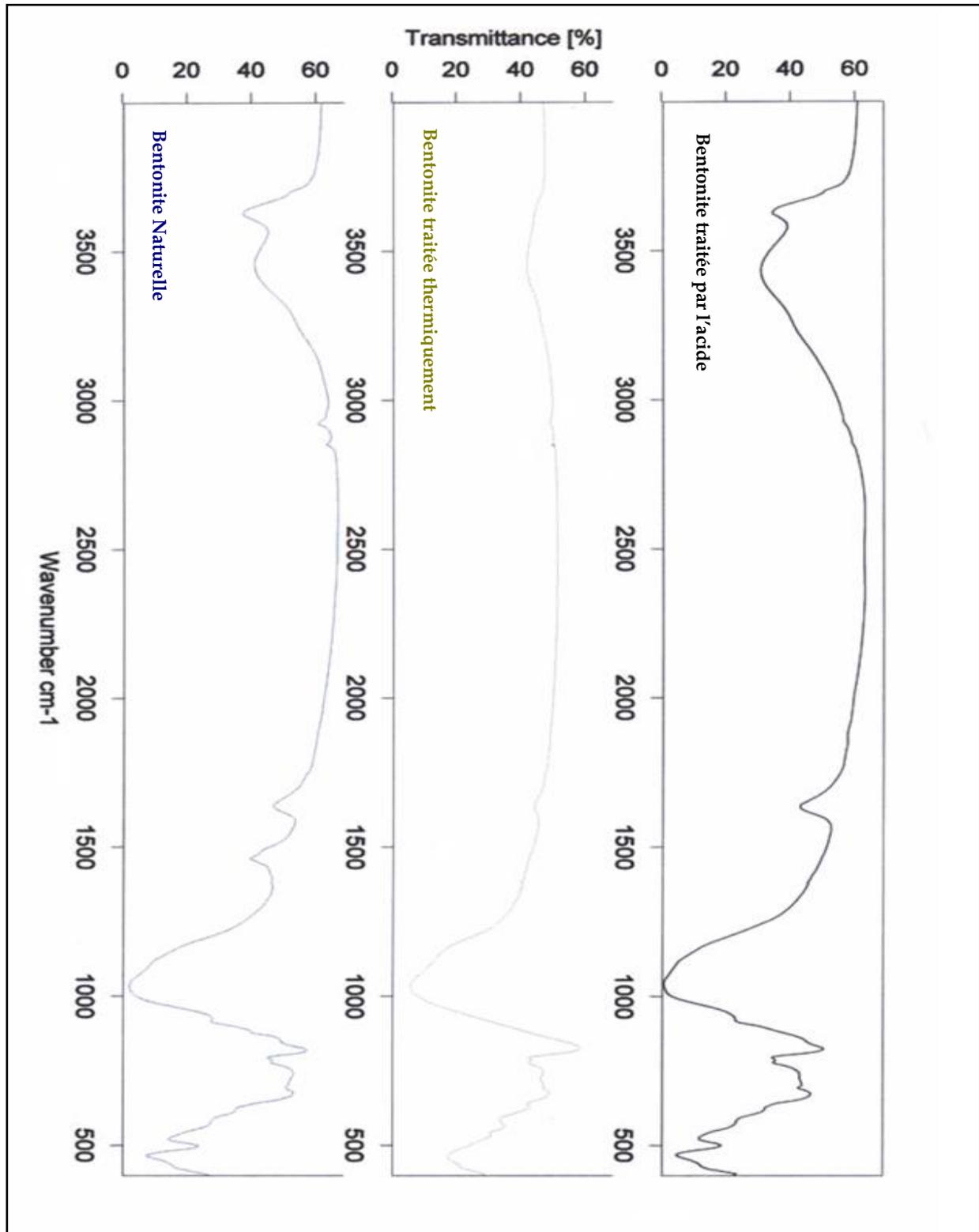


Figure VII.A.6.d Comparaison entre les spectres IR des trois types de Bentonites.

VII.A.8 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique

L'ATG permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale des argiles étudiées, c'est à dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis. Cette mesure a été effectuée pour les bentonites naturelle et calcinée à 600°C.

Sur la Figure VII.A.7.a correspondante à la courbe thermopondérale de la bentonite naturelle, représentant la variation de la perte de masse relative (par rapport à la masse initiale de la bentonite) en fonction de la température. En observant le signal TG (%), on perçoit clairement deux pertes de masses distinctes dont l'amplitude de la première, localisée entre 40 °C et 150 °C, est pratiquement le double de celle de la deuxième, qui se manifeste à des températures au-delà de 220 °C.

Aux basses températures, la perte de poids enregistrée (environ 8.77%) est importante et peut correspondre au départ de l'eau hygroscopique (eau libre d'hydratation), elle fait présumer l'existence d'espèces hydratées dans l'argile, cette eau se trouve physisorbée à la surface des particules et au niveau des espaces interfoliaires. La perte de poids dépend donc, dans une très large mesure, de l'hydratation de l'échantillon et montre encore une fois le caractère hydrophile de ce type de matériau. La deuxième perte en masse de 4%, relativement moins importante, peut être attribuée à la disparition de l'eau de constitution ou eau structurale qui est située au niveau des feuillets argileux ou aussi à la désorption des molécules d'eau fortement ou directement liées à l'argile. Une décomposition du groupement hydroxyles, situés à la surface des feuillets va donc avoir lieu (clay dehydroxylation).

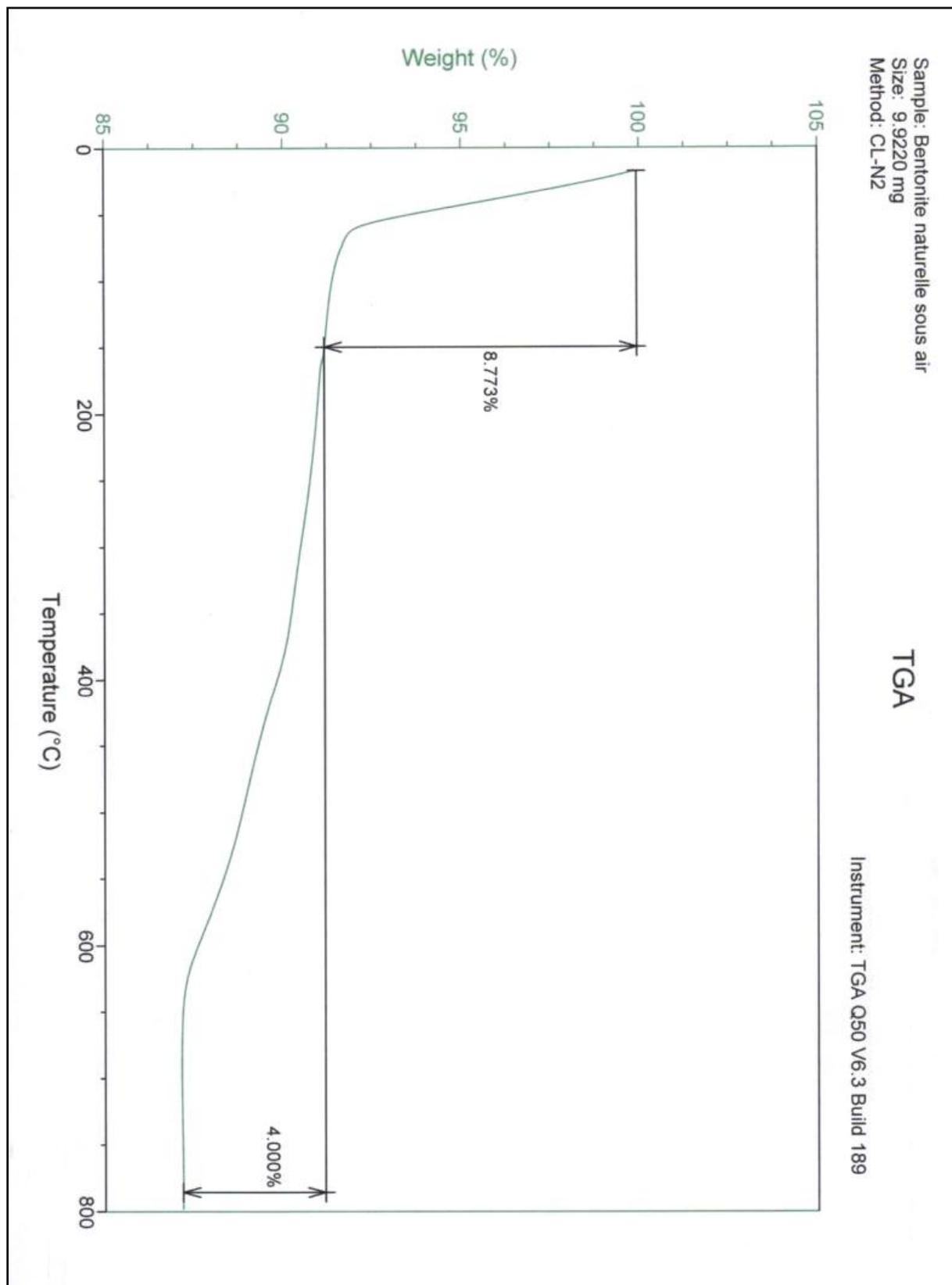


Figure VII.A.7.a Courbe thermopondérale de la bentonite Naturelle.

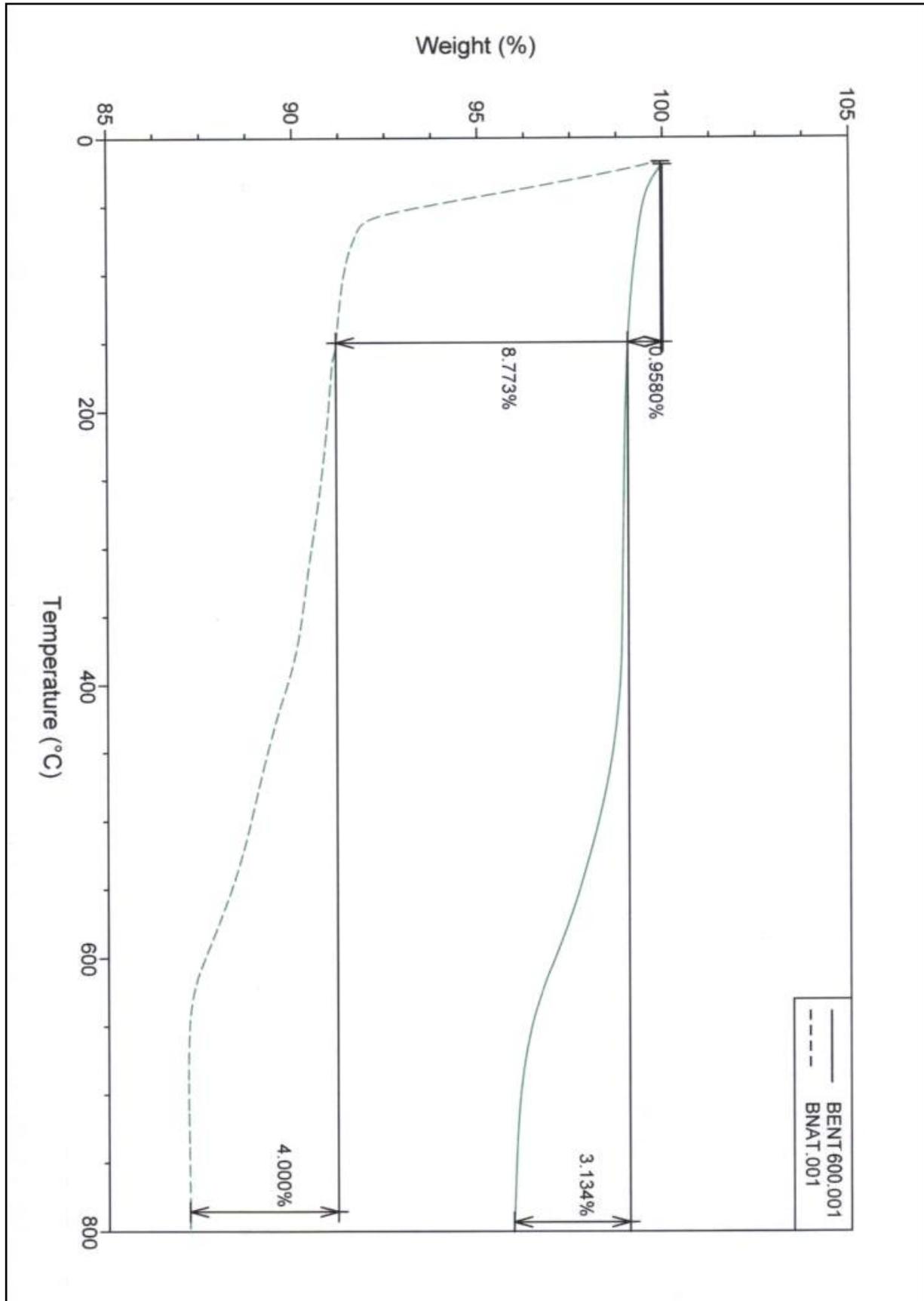


Figure VII.A.7.b Courbe thermopondérale de la bentonite naturelle et activée thermiquement.

Les mêmes interprétations peuvent être faites pour la bentonite calcinée à 600°C. Des profils de perte en masse presque similaires ont été obtenues. Seulement que pour cette dernière les pertes de masses sont moins prononcées au début du processus de l'analyse thermique, due seulement à l'élimination de la majorité de l'eau liée durant le début de la calcination.

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs des pertes de masse correspondantes aux deux types de bentonite

Tableau VII.A.6 : Comparaison des pertes en masse pour les deux types de bentonite

N° d'inflexion	1 ^{ère} inflexion		2 ^{ème} inflexion		
	Échantillon	Intervalle de température (°C)	Perte de masse (%)	Intervalle de température (°C)	Perte de masse (%)
Bentonite		20 <T< 150°C	8.773	200 <T< 800°C	4
Bentonite calcinée		20 <T< 150°C	0.958	200 <T< 800°C	3.134

La fraction d'eau éliminée durant la première étape, pour la bentonite calcinée est presque négligeable devant celle de la bentonite naturelle ceci est associé à l'évaporation de l'eau d'hydratation et à l'élimination de presque la totalité de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH de la couche octaédrique) durant la calcination. Les pertes de poids sont beaucoup plus prononcées pour la bentonite naturelle que pour celle calcinée sous air à 600°C. Les résultats trouvés par ATG sont en parfait accord avec ceux obtenus par spectroscopie FTIR.

VII.A.9. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer l'évolution de la morphologie et la texture des échantillons de bentonite, après traitements et modifications (calcination et attaque par acide). Les images obtenues pour les différentes argiles étudiées, avec différents agrandissements sont représentées sur la figure VIIA.8 (a-c).

- Bentonite Naturelle (métallisation en Or+Pd)

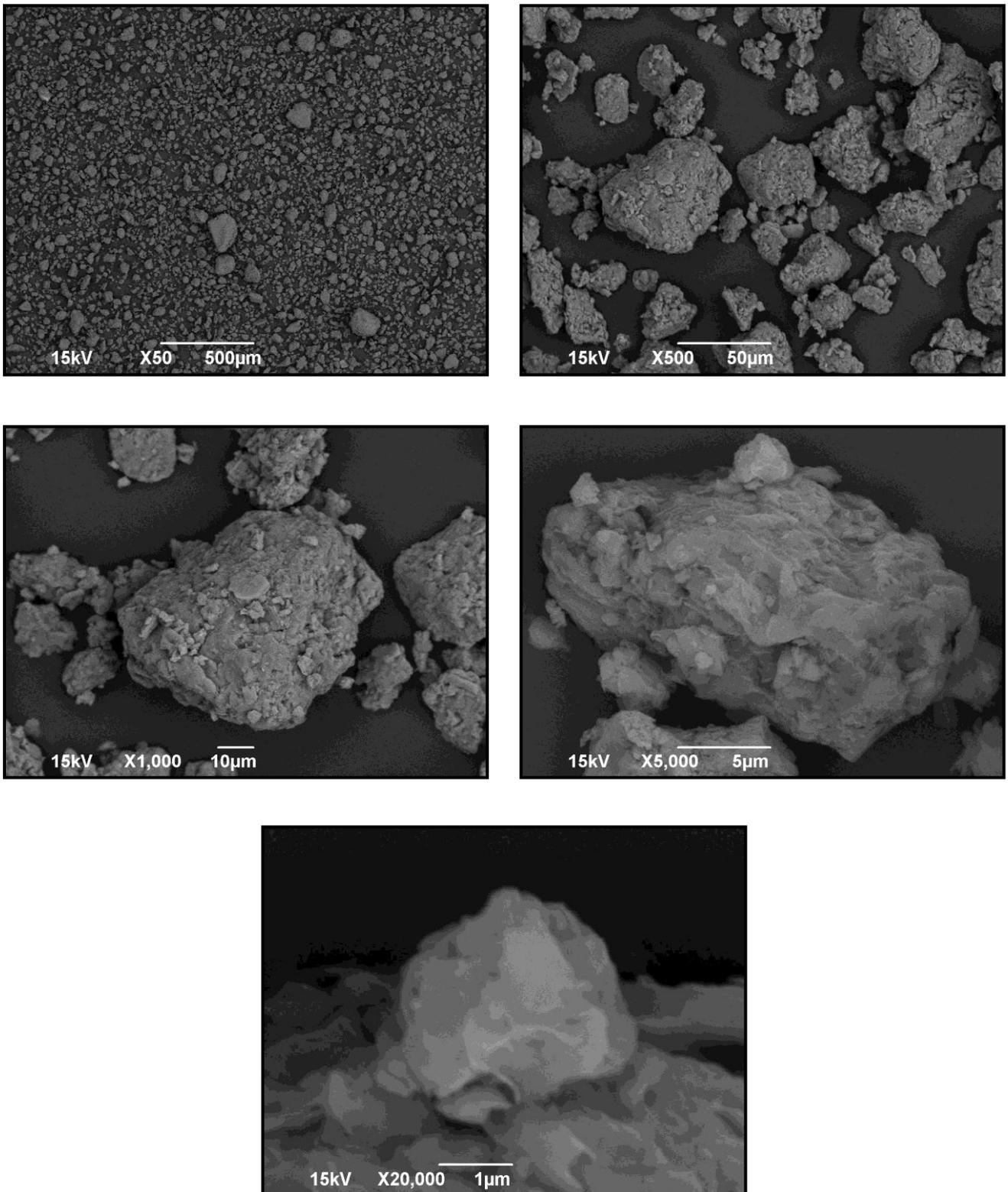


Figure VII.A.8.a Clichés de la microscopie électronique de la bentonite naturelle à différents agrandissement.

- Bentonite activée thermiquement (métallisation Or+Pd)

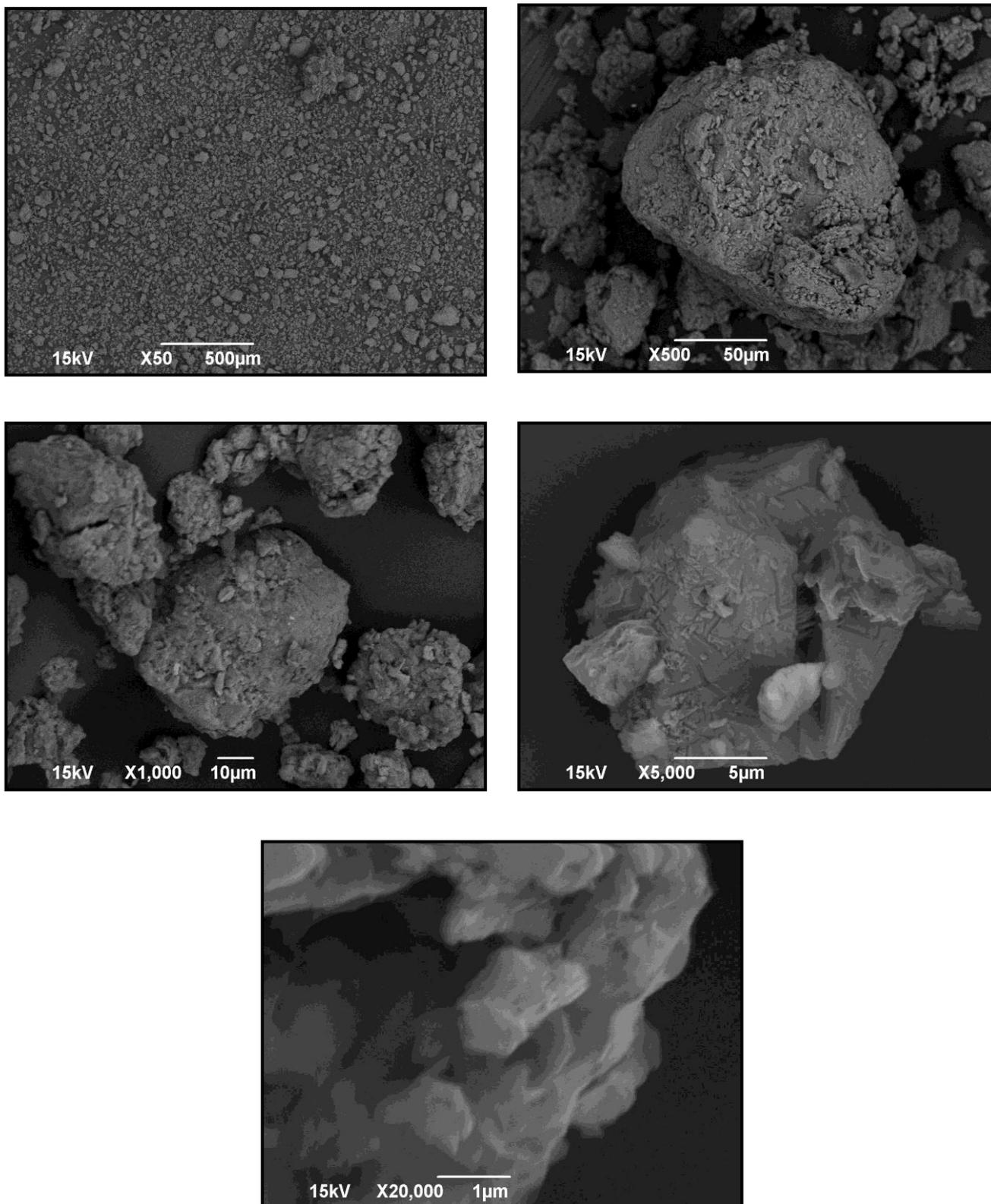


Figure VII.A.8.b Clichés de la microscopie électronique de la bentonite calcinée à différents agrandissements.

- Bentonite activée chimiquement (métallisation en Or+Pd)

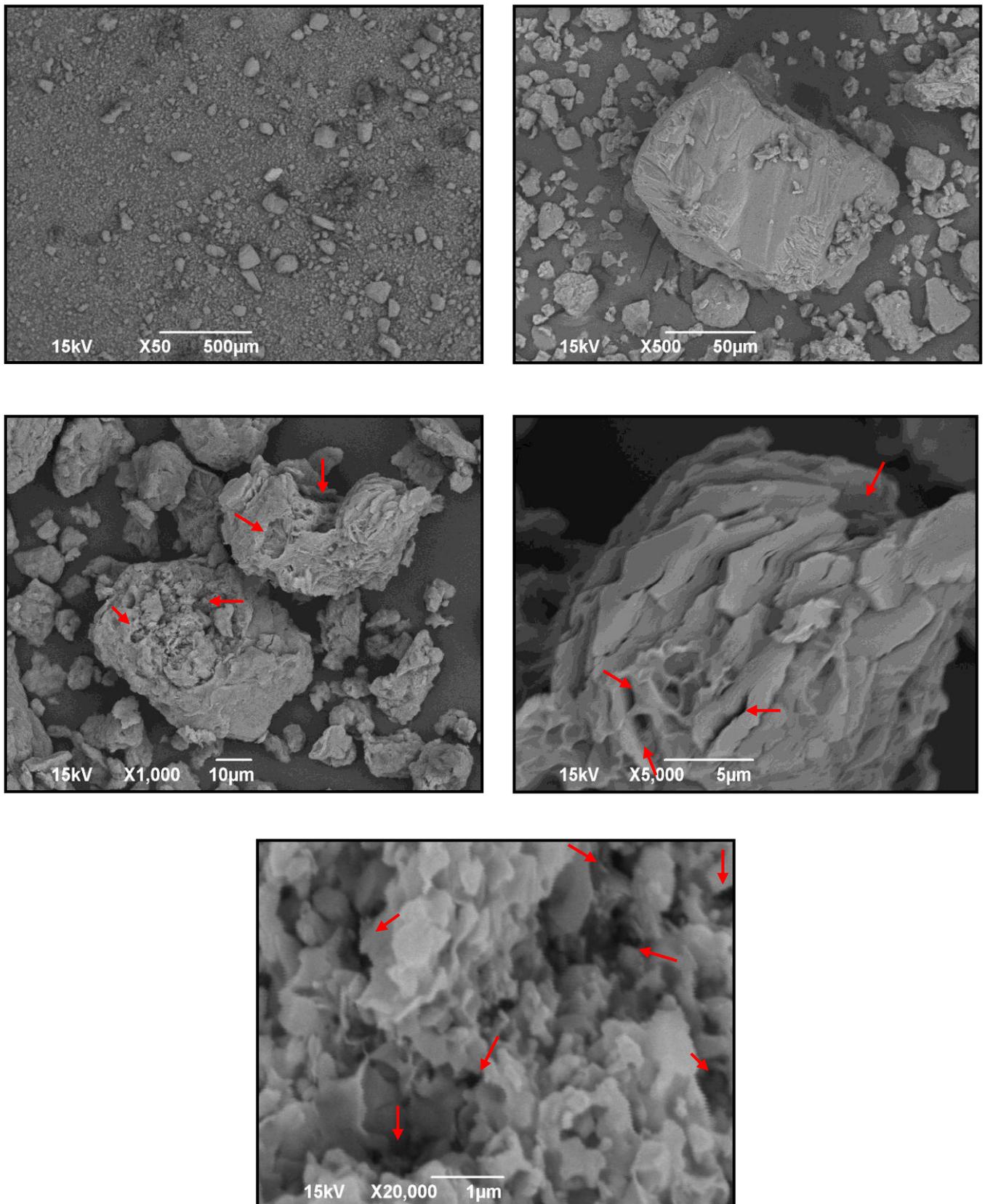


Figure VII.A.8.c Clichés de la microscopie électronique de la bentonite traitée par l'acide à différents agrandissements.

D'après ces images, il apparaît clairement que les structures des deux premiers échantillons sont presque similaires, tandis que la structure du troisième échantillon se trouve un peu différente par rapport aux deux premiers.

L'examen préliminaire des observations microscopiques poussées des argiles, après agrandissement, révèle une polydispersité en taille et en forme aussi une hétérogénéité très marquée de la microstructure des particules. Dans tous les cas, les agrégats argileux obtenus ne sont pas homogènes et ils sont disposés d'une manière complètement aléatoire. La taille très variable des petits grains, généralement irrégulière, varie beaucoup selon les 3 images, mais pour la bentonite acide, les agrégats observés sont plus fins et pas trop hétérogènes.

L'avant dernière image du cliché de la bentonite attaquée par l'acide, laisse entrevoir l'aspect lamellaire et la disposition sous forme de feuillets des particules argileuses, montrant ainsi des empilements caractéristiques en accordéons, composées essentiellement de plusieurs plaquettes non arrangés, de tailles différentes et agglutinées les unes aux autres.

A l'issue de cette activation acide, une structure très poreuse de la bentonite a été développée. Les zones poreuses, probablement créées lors de l'activation chimique, sont indexées par des flèches sur la figure VII.A.10.c.

Concernant la taille des particules élémentaires formant les agrégats, qui sont vraisemblablement constitués par un assemblage de grains de plus petite taille, dans notre cas la microscopie électronique à balayage n'a pas une résolution suffisante pour donner une estimation de la taille des cristallites fortement hétérogène.

Afin d'avoir une idée plus précise sur la morphologie des échantillons étudiés, une autre métallisation par le Chrome a été réalisée pour la BN et BTT, les images obtenues sont illustrées sur la figure suivante qui représente les différentes images obtenus de la visualisation à très petite échelle de la bentonite avant et après calcination en utilisant un microscope électronique à balayage de marque Hitachi S4700 avec un canon à émission de champ (FEG) et équipé d'une microanalyse EDS.

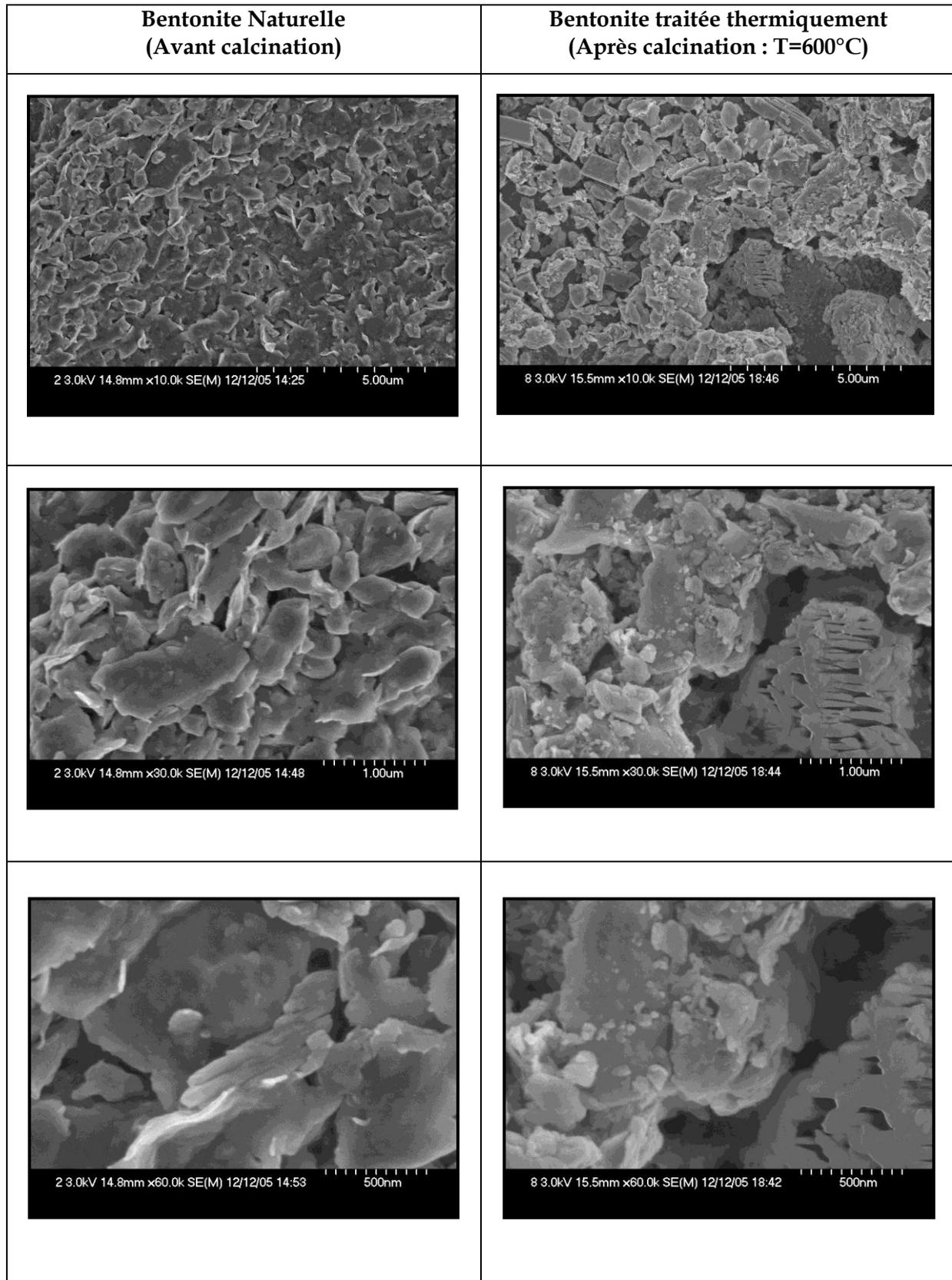


Figure VII.A.8.d Visualisation à très petite échelle de la bentonite avant et après calcination en utilisant une métallisation en chrome.

D'après cette petite comparaison, on peut observer que, pour les deux échantillons de bentonite (BN et BTT) la structure est nettement hétérogène aussi la taille des particules est très irrégulière dans l'ensemble surtout pour la bentonite traitée thermiquement.

La figure VII.A.8.d, expose la morphologie extérieure, en utilisant une métallisation en Chrome, des deux bentonites naturelle et calcinée. L'observation au microscope de différentes zones de ces échantillons a mis en évidence l'existence de plusieurs assemblages de particules argileuses, se présentant sous forme d'amas très fins de petits agrégats, non ordonnés, aux contours irréguliers.

La finesse et la variété de la taille micronique des particules ainsi que leur porosité, qui sont devenues apparentes à très fort agrandissement, sont beaucoup plus perçues pour la bentonite naturelle. Deux degrés de porosités sont observés, la première entre les particules tandis que la deuxième dans les particules elles même.

Toutes les observations précédentes nous permettent de conclure que ces argiles sont toutes microporeuses. En outre la morphologie extérieure de ces minerais montre des agrégats distribués au hasard avec des structures sévèrement non-uniformes.

A la fin, il est important de signaler que les images du MEB sont difficiles à interpréter, elles ne donnent pas beaucoup de détails sur les matériaux, mais nous permettent juste d'apercevoir l'aspect de surface.

L'utilisation du détecteur de rayons X « EDS » à dispersion d'énergie assisté au MEB nous a permis d'avoir une estimation de la composition chimique élémentaire de la surface de l'argile.

L'analyse semi-quantitative par EDS de l'échantillon de la bentonite naturelle (brute), montre la présence des éléments suivants : Al, Si, Mg, Na, K, Fe et Ca (voir Figure VII.A.10.e), chose qui a été déjà trouvée par les résultats de l'analyse élémentaire. Les résultats de l'EDS confirment aussi ceux obtenus par l'analyse chimique (donnée par le fournisseur) qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous formes d'oxydes : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , CaO et K_2O .

Les pourcentages obtenus pour les éléments détectés par EDS sont de même ordre de grandeur que ceux obtenus par analyse élémentaire, le petit écart enregistré est dû réellement

à ce que l'EDAX ne détecte que les éléments de surface aussi cette technique est beaucoup moins précise que l'analyse élémentaire mais reste toujours très efficace.

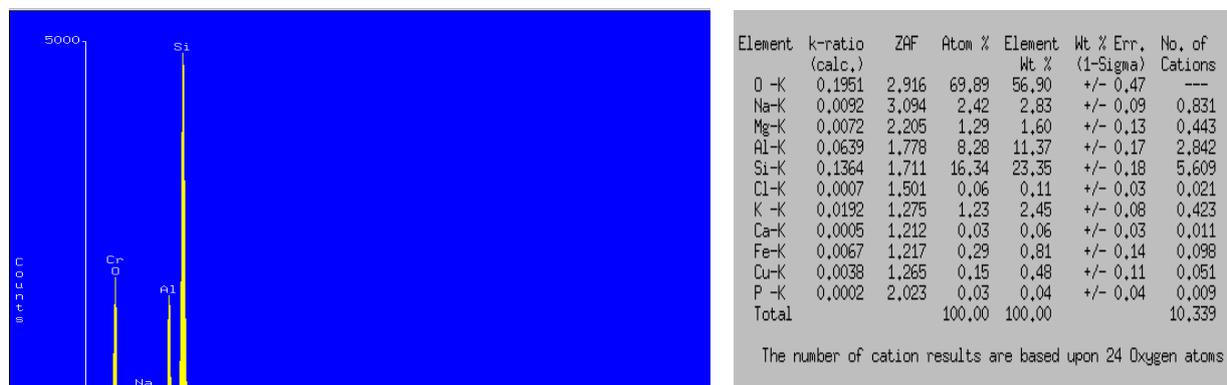
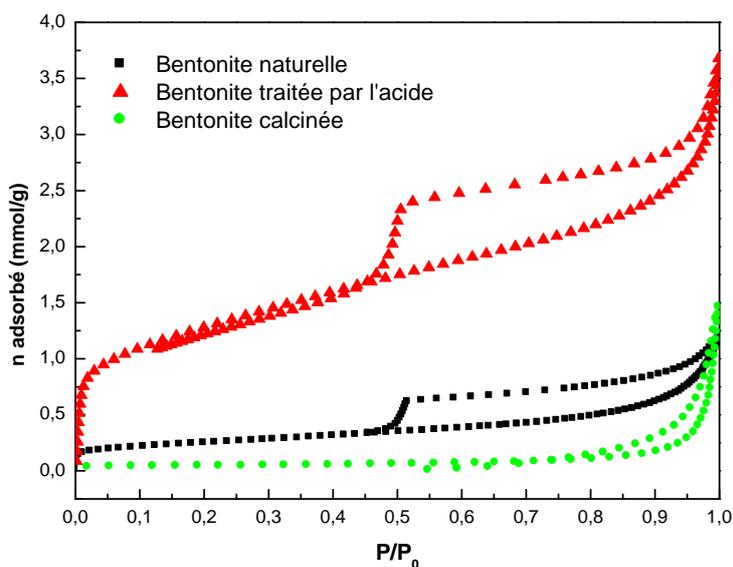


Figure VII.A.8.e Résultat de l'analyse EDAX de la bentonite naturelle.

VII.A.10 Détermination de la Surface spécifique et la porosité des argiles

a) Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77K des trois échantillons, donnant la variation du nombre de mole d'azote adsorbé-désorbé (mmol/g) en fonction de la pression relative (P/P_0) sont illustrées sur la figure suivante :



VII.A.9.a Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 sur les trois matériaux argileux.

Nous remarquons, d'après ces allures, et selon la classification de l'IUPAC que les matériaux utilisés dans ce travail présentent tous une isotherme de type IV qui est associée à des interactions fortes entre adsorbant et adsorbat. Elle est aussi obtenue avec des adsorbants mésoporeux [11].

À l'exception de l'isotherme de la bentonite calcinée qui présente une boucle d'hystérésis de type H3, les isothermes des autres matériaux (bentonite naturelle et traitée par l'acide) présentent toutes les deux une hystérésis de type H4.

La boucle d'hystérésis H3 est généralement observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. Tandis que le type d'hystérésis H4 est souvent observé avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire [11].

Il faut noter que le phénomène d'hystérésis est plus important pour la bentonite acide que pour les deux autres argiles. La bentonite calcinée en revanche présente une boucle d'hystérésis très étroite.

Le calcul de la surface spécifique à partir de la théorie de BET nous a donné des surfaces de 19.3, 3.1 et 100.5 m²/g pour la bentonite naturelle, calcinée et traitée chimiquement respectivement. Ci-dessous les représentations linéaires trouvées :

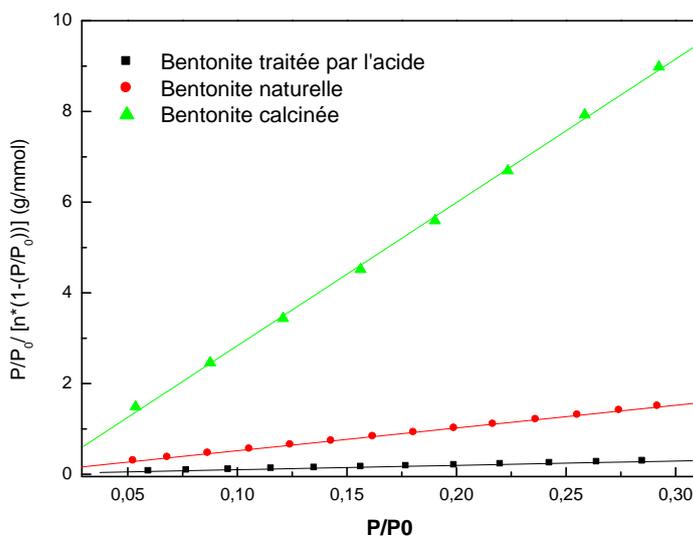


Figure VII.A.9.b Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N₂ sur les argiles pour la branche de 0.05 < P/P₀ < 0.3

D'après ces résultats on remarque une nette amélioration dans la surface spécifique et la capacité de la monocouche de la bentonite d'où l'intérêt du traitement chimique effectué. La calcination par contre avait un effet négatif sur les propriétés structurale de la bentonite.

b) Calcul de la surface externe par la méthode t-plot (« t » de De Boer)

La méthode t-plot consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume (ou quantité) adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux comme suite :

$$V_{\mu p} = 0.001547 \times V_{\text{intersection}} \quad (\text{VII.1})$$

De plus, la pente de cette droite (notée $s(t)$ [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$]) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée $a(t)$ c'est-à-dire à une surface externe équivalente à un adsorbant non microporeux par la relation :

$$s(t) = \frac{a(t)}{\left(\frac{M}{\rho^l}\right)} \quad (\text{VII.2})$$

Dans le cas du diazote adsorbé à 77 K dont $M = 28 \text{ g/mol}$ et $\rho^l = 0,809 \text{ g/cm}^3$. La surface externe se calcule donc, à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a(t) = 0.0346 \times s(t) \quad (\text{VII.3})$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

Si on a $S_{\text{BET}} - a(t) \neq 0$, la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité [11, 12, 13].

Il est donc indispensable de tracer la transformée t (quantité adsorbée = $f(t)$). Plusieurs auteurs ont proposé des équations permettant de représenter analytiquement la variation de t en fonction de P/P_0 ; notamment :

- l'équation de Halsey, appelée aussi équation de Frenkel, Halsey et Hill (FHH) :

$$t(nm) = 0.354 \left(\frac{-5}{\ln(P/P_0)} \right)^{0.333} \quad (\text{VII.4})$$

- l'équation de Harkins et Jura :

$$t(nm) = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \lg(P/P_0)} \right)^{0.5} \quad (\text{VII.5})$$

Il a été trouvé dans la littérature que la « courbe universelle t » de de Boer est bien représentée par l'équation de Harkins et Jura, tant que la pression relative ne dépasse pas 0,8 ; c'est pour cela elle a été choisie pour la détermination de la surface externe et du volume microporeux de nos échantillons [11, 14, 15].

Les allures obtenues pour les transformées t , insérées en annexes, pour les trois échantillons ne passent pas par l'origine. Par ailleurs, pour chaque courbe et à partir d'une certaine valeur de t , on a pu tracer une droite dont la pente a permis de calculer l'aire spécifique externe. C'est sur cette surface externe que se produit l'adsorption multimoléculaire. Ci dessous la figure VII.A.11.c illustre les résultats issus de la régression de la partie linéaire de chacune d'entre elles.

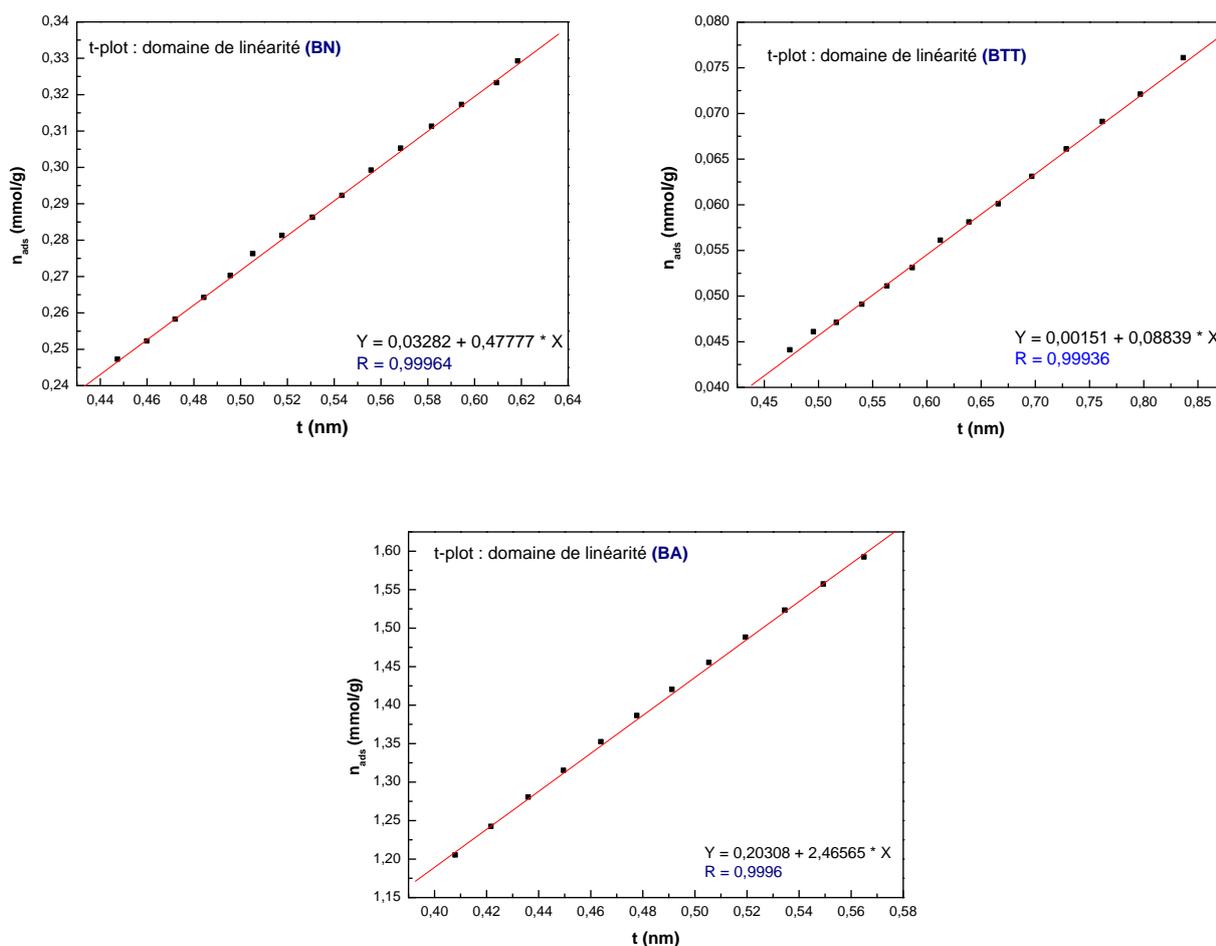


Figure VII.A.9.c Représentations linéaires des diagrammes t-plot pour les trois argiles

La surface externe et le volume microporeux ont été donc déterminés à partir du traitement des données issues des représentations graphiques précédentes.

Le tableau ci dessous récapitule les propriétés texturales déduites des isothermes d'adsorption de l'azote sur les bentonites.

Tableau VII.A.7 : propriétés de surface obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de N₂ sur les trois argiles

Grandeurs	Méthode de calcul	Echantillons		
		BN	BTT	BTA
Capacité de la monocouche (mmol/g)	Langmuir	0.306	$4.77 \cdot 10^{-2}$	1.605
	BET	0.198	$3.19 \cdot 10^{-2}$	1.038
Surface spécifique (m ² /g)	Surface totale (Langmuir)	29.878	4.662	156.655
	Surface Totale (BET)	19.3	3.1	100.5
	Surface externe (t-plot)	16.528	3.058	85.311
	Surface des micropores (t-plot)	2.772 (14.36%)	0.042 (1.35%)	15.189 (15.91%)
Volume (cm ³ /g)	Volume totale des pores (BET)	0.041	0.051	0.127
	Volume des micropores (t-plot)	$1.13 \cdot 10^{-3}$ (2.76%)	$5.23 \cdot 10^{-5}$ (0.1%)	7.0288 (5.53%)
	Volume poreux cumulatif (BJH)	0.0428	0.0523	0.1151
Taille des pores (Å)	Médiane du diamètre des pores (BJH)	53.355	709.99	40.824
	Diamètre moyen des pores (*)	84.98	658.06	50.54

BN: Bentonite naturelle

BTT: Bentonite traitée thermiquement (calcinée)

BTA: Bentonite traitée à l'acide

BET: Brunauer Emmett et Teller

BJH: Barrett Joyner Halenda.

(*) : en utilisant $r_p = 2 V/a$

D'après ces résultats on peut conclure que l'aire spécifique et le volume des pores de ces trois matériaux sont donc dûs en partie à la microporosité qui est représentée par des petites fractions.

c) Application de la méthode de BJH

Le diamètre des pores et la répartition poreuse ont été obtenus par l'application de la méthode de BJH (Barett, Jayne et Halenda), fondée sur le phénomène de la condensation capillaire dans les mésopores. L'application de cette méthode sur la branche de désorption des boucles d'hystérésis des isothermes d'adsorption obtenues précédemment, nous a permis d'avoir accès aux profils des courbes de distribution des volumes poreux en fonction des diamètres des pores suivantes :

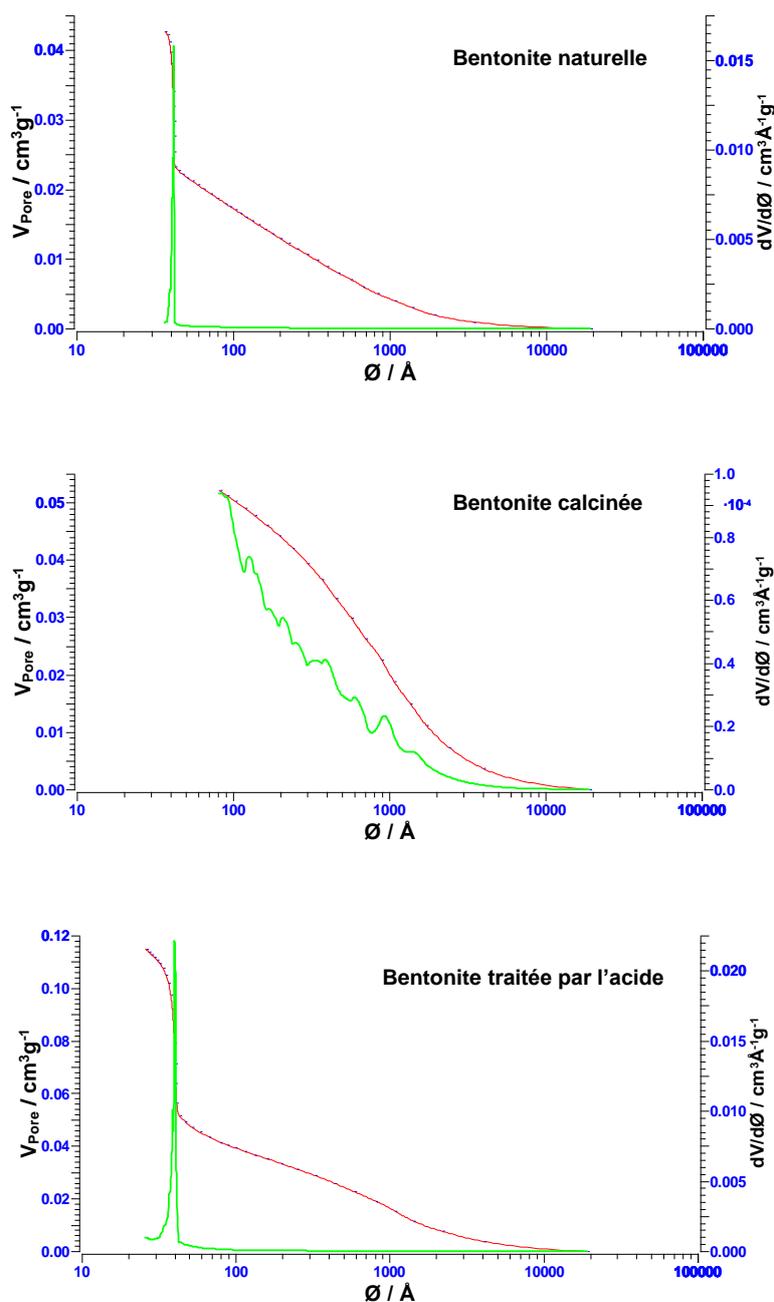


Figure VII.A.9.d Variation du volume cumulatif en fonction du diamètre des pores et la distribution en volume de la taille des pores.

En fonction de leur taille, les pores se classifient en :

- i) macropores : diamètres supérieurs à 50 nm ;
- ii) mésopores : diamètres compris entre 50 nm et 2 nm ;
- iii) micropores : diamètres inférieurs à 2 nm [3].

A partir de cette classification établie par l'UIPAC, les courbes de distribution des pores, impliqués dans la condensation capillaire, présentent un maximum étroit à 41.69 Å et 39.94 Å pour BN et BTA respectivement, justifiant ainsi la présence de mésopores. Ces distributions sont unimodales et montrent également une certaine uniformité et homogénéité dans l'ensemble des tailles des pores, (voir figure VII.A.9.d).

Concernant la bentonite calcinée, l'allure de la courbe est caractérisée par plusieurs épaulements larges et moins intenses qui s'étendent vers les grandes valeurs des diamètres, entraînant ainsi une hétérogénéité plus importante en pores.

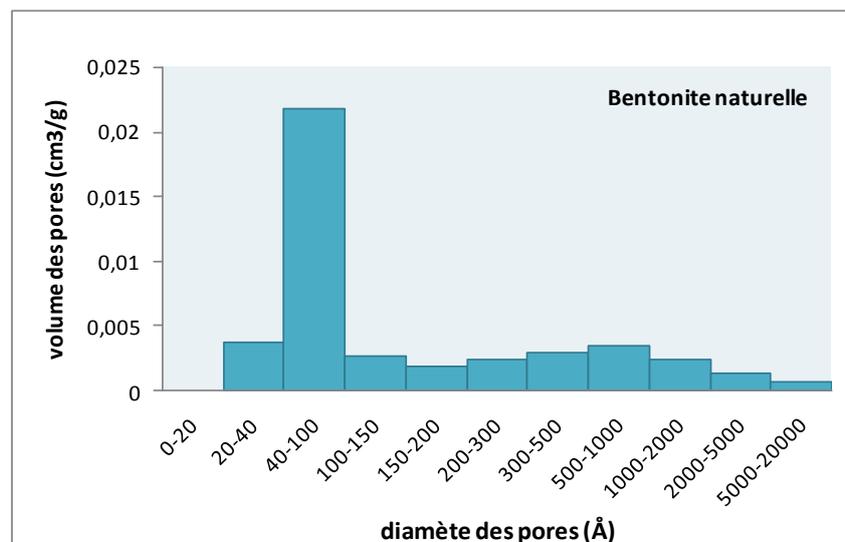


Figure VII.A.9.e Répartition du volume poreux sur les différentes classes des pores de la bentonite naturelle

Sur la courbe ci-dessus, de la figure VII.A.9.e, donnant la distribution du volume poreux de la bentonite naturelle sur les différentes classes des pores, un maximum du volume est enregistré dans la région des mésopores, particulièrement à son début (de 40 à 100 Å). Cet intervalle de taille des mésopores représente la classe dominante par une occupation de 50.86% du volume total des pores.

On a aussi pu observer une absence totale des micropores sur les courbes de distribution. Ces résultats ne coïncident pas exactement avec ceux issus de l'utilisation de la méthode de t-plot qui a montré l'existence des micropores mais en très petites fractions (voir tableau VII.A.7). Ceci peut être expliqué par le fait que la méthode BJH, qui repose sur la condensation capillaire, est limitée à l'étude des mésopores (diamètres de pores $\geq 20 \text{ \AA}$). Les micropores, de dimensions inférieures, sont en effet remplis à basse pression relative dès que leurs parois sont recouvertes d'un petit nombre de couches adsorbées.

Une comparaison de la distribution du volume poreux sur les différentes classes des tailles des pores confirme que ces derniers deviennent majoritairement mésoporeux, tout en s'approchant de la microporosité, après traitement chimique par l'acide sulfurique. Cette activation a donc, fortement déplacé le réseau méso-poreux vers les pores de taille moins importante. De la deuxième classe pour la bentonite naturelle vers la première pour la bentonite acide (voir figure VII.A.9.f).

L'attaque acide réduit donc la taille des pores mais augmente leur contribution dans la distribution des volumes poreux. En revanche la calcination a un effet inverse.

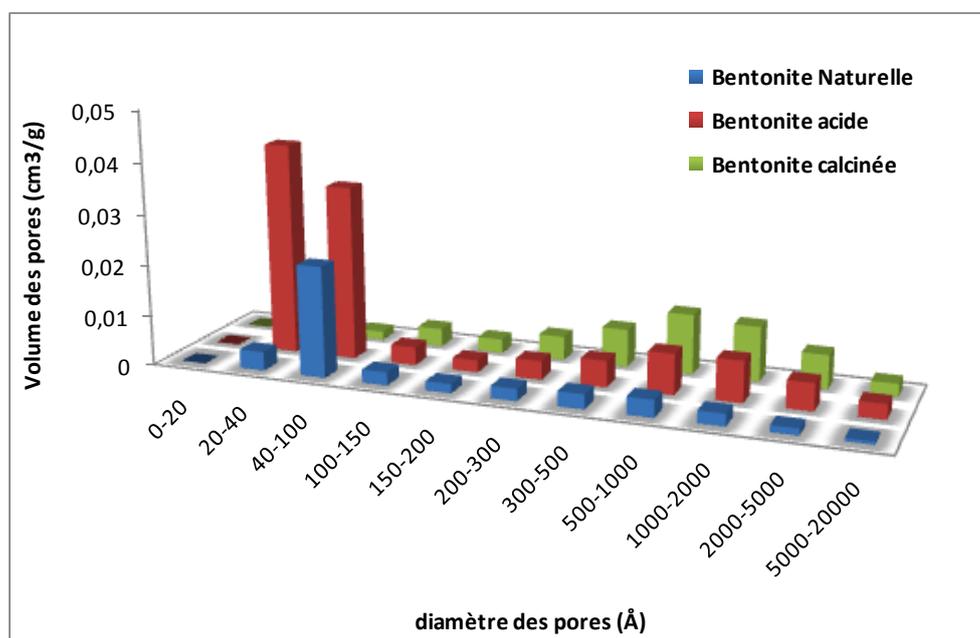


Figure VII.A.9.f Comparaison de la variation du volume poreux des trois argiles sur leurs différentes classes des pores.

Nous avons déterminé, par un calcul statistique (figures VII.A.9.g-i) en utilisant les résultats issus de l'utilisation de la méthode de BJH, la distribution de la surface porale sur les différentes classes des pores. Cette dernière montre qu'elle est composée essentiellement de :

- 98.84% de mésopores et 1.15% de macropores pour la bentonite naturelle ;
- 79.11% de mésopores et 20.89% de macropores pour la bentonite calcinée ;
- 99.01% de mésopores et 0.99% de macropores pour la bentonite activée à l'acide.

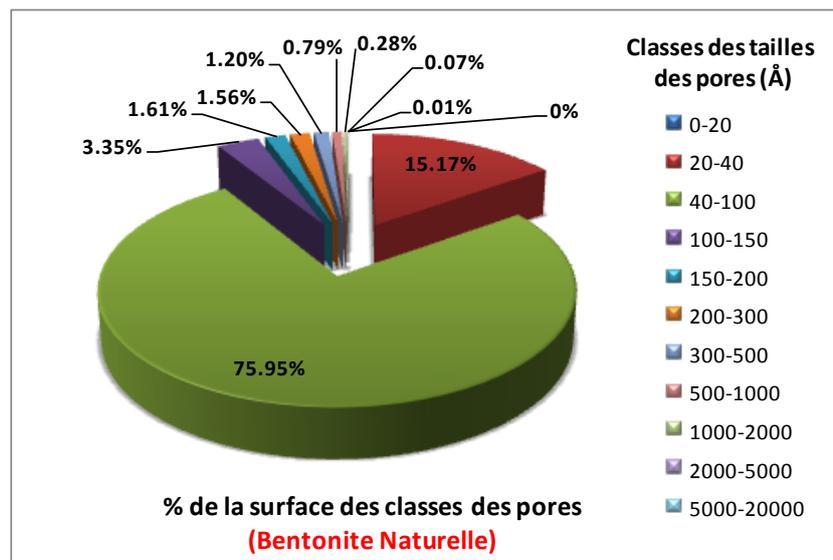


Figure VII.A.9.g Répartition de la surface porale de la bentonite naturelle sur les différentes classes des diamètres des pores.

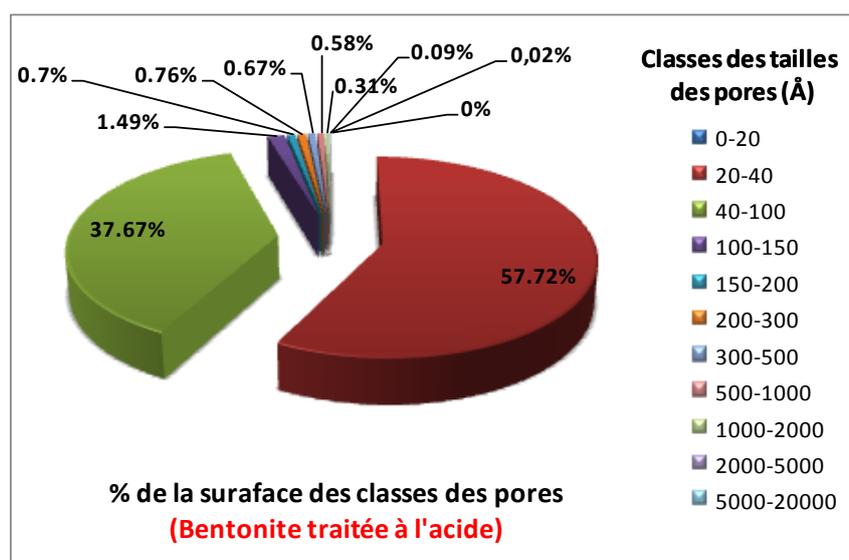


Figure VII.A.9.h Répartition de la surface porale de la bentonite traitée par H_2SO_4 sur les différentes classes des diamètres des pores.

Nous avons donc obtenu, conformément aux résultats de la distribution des volumes poreux, une augmentation de la surface des mésopores après activation chimique.

Ces figures confirment encore une fois les constatations faites auparavant et montrent clairement la dominance des classes $40 < d_{\text{pore}} < 100 \text{ \AA}$ (75.95%), $20 < d_{\text{pore}} < 40 \text{ \AA}$ (57.72%) pour la bentonite naturelle et celle activée par l'acide sulfurique respectivement.

Pour la bentonite calcinée, en revanche, les pourcentages en surface des pores sur les différentes classes sont proches et de même ordre de grandeur ; conduisant ainsi à une distribution hétérogène très marquée pour cet échantillon

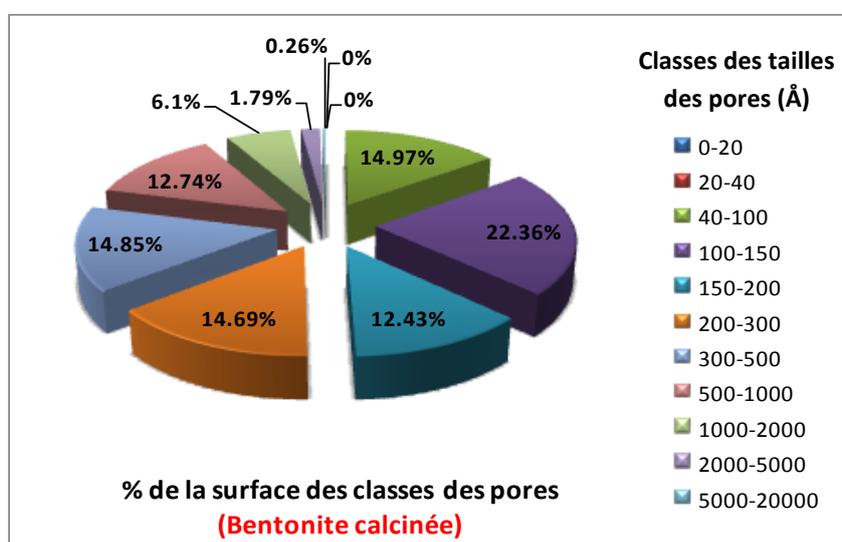


Figure VII.A.9.i Répartition de la surface porale de la bentonite calcinée sur les différentes classes des diamètres des pores.

La caractérisation par BET, t-plot et BJH des matériaux argileux utilisés dans cette partie du travail, nous a servis comme moyen pour confirmer la présence simultanée des micropores et des mésopores dans la structure de ces échantillons.

Il semble d'une manière générale, au vu des résultats acquis, que l'utilisation de l'acide sulfurique comme agent d'activation chimique a induit une amélioration remarquable dans la surface spécifique de la bentonite passant de $19.3 \text{ m}^2/\text{g}$ à $100.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus dans le travail de Novakovic' et al [2], où une activation à l'acide chlorhydrique de la smectite a pu augmenter sa surface spécifique de 63 à $238 \text{ m}^2/\text{g}$, le nouveau matériau obtenu a été trouvé ayant une structure purement mésoporeuse. L'effet de l'attaque acide a été aussi confirmé par Srasra et al [16] qui a trouvé qu'un traitement

chimique de la bentonite avec HCl (3M) pendant 2h entraine une amélioration de la surface spécifique de 80 à 250 m²/g.

D'autre part il est bon de signaler que la plupart de la surface spécifique résulte essentiellement de la contribution des mésopores dont le rayon est supérieur à 20 Å.

SECTION B : Résultats de la rétention des métaux lourds et des colorants par adsorption sur les argiles

VII.B.1 Introduction

Dans cette section du chapitre, nous présenterons tous les résultats expérimentaux relatifs à l'étude en batch de l'adsorption de certains métaux lourds (cuivre et zinc) sur la bentonite de Maghnia et l'argile d'Aïn Smara activées thermiquement à 600°C, aussi ceux concernant l'élimination des colorants (bleu de méthylène et violet de gentiane) sur une bentonite activée par l'acide sulfurique, tout deux étudiées dans différentes conditions opératoires.

Présentée en sept parties, cette section porte essentiellement sur :

- Une première partie présentant les résultats de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la rétention des polluants organiques et inorganiques par nos différents matériaux argileux.
- Une seconde partie faisant l'objet de l'étude cinétique de l'adsorption.
- Une troisième partie qui traite les isothermes d'adsorption ainsi que leurs tests sur les systèmes considérés.
- L'étude thermodynamique et la détermination du type d'adsorption est détaillée dans la quatrième partie.
- L'effet de la force ionique de la suspension est traité dans la cinquième partie.
- Une sixième partie qui cible l'étude de l'effet de la compétition et la sélectivité.
- Une dernière partie qui a été consacrée à l'étude de l'amélioration du pouvoir sorptionnel du kaolin par ajout de la bentonite, une étude comparative des capacités adsorbantes de quelques adsorbants a été aussi incluse.

VII.B.2 Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des différents polluants

Afin de mieux comprendre le comportement de nos différents matériaux argileux naturels et traités vis-à-vis de l'élimination de certains métaux lourds et colorants, et de mettre en valeur leur efficacité dans différentes conditions opératoires, l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que: le temps de contact, la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, la concentration initiale, le pH... etc. sur l'adsorption a été examinée.

VII.B.2.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption des différents polluants sur nos supports argileux implique, de toute évidence, le suivi de la variation de la quantité adsorbée (et/ou rendement) en fonction du temps de contact et par la suite la détermination du temps d'équilibre, qui constitue un facteur déterminant de l'avancement du processus d'adsorption. Pour cela, nous avons jugé indispensable de faire un suivi cinétique. Des essais d'adsorption en batch ont été réalisés pour différentes valeurs du temps d'agitation.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités du produit fixé. La quantité du métal (ou colorant) adsorbée par gramme d'adsorbant, ou autrement appelé capacité d'adsorption, est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{r} \quad (\text{VII.6})$$

Avec :

q : Quantité adsorbée par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du métal ou du colorant (mg.l^{-1})

C : Concentration résiduelle « instantanée » (mg.l^{-1})

r : rapport solide-liquide défini comme suit : $r = \frac{m}{V}$ (g/l) ; tel que :

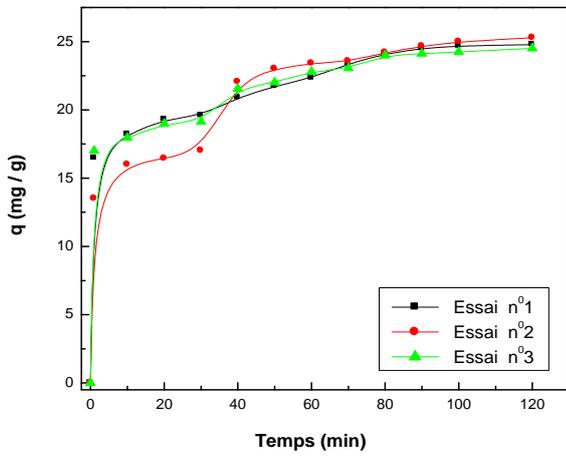
V : Volume de l'adsorbat (l) et m : Masse d'adsorbant introduite en solution (g).

Le pourcentage de décoloration (rendement) est exprimé comme suit :

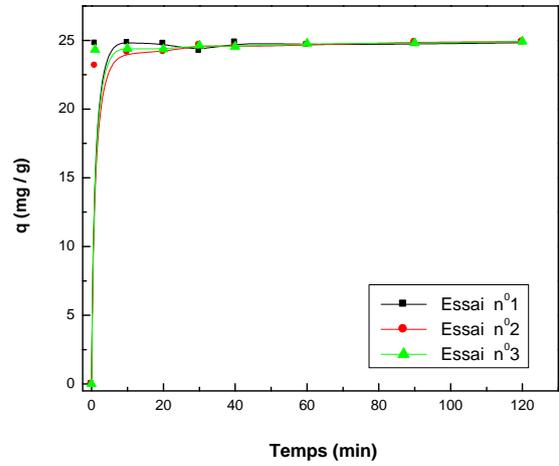
$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (\text{VII.7})$$

Les résultats obtenus pour le suivi de la cinétique d'adsorption apparaissent sur les figures VII.B.1.a-c :

➤ métaux lourds



(a)



(b)

Figure VII.B.1.a Effet du temps de contact sur la rétention du cuivre par l'argile d'Aïn Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b); Conditions: $C_0=25\text{mg/l}$, $V=200\text{ tpm}$, $r=1\text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 6$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$

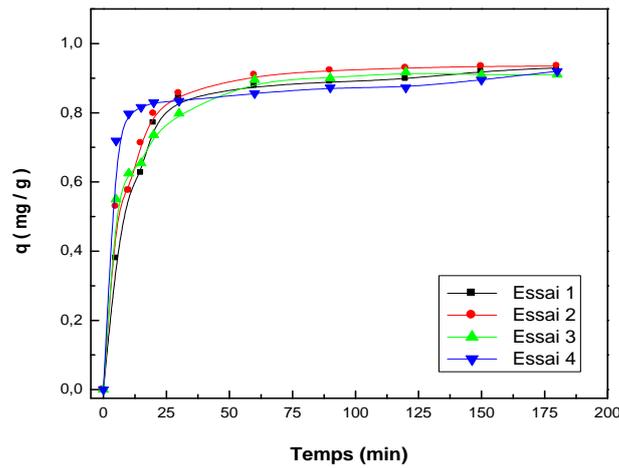


Figure VII.B.1.b Effet du temps de contact sur la rétention du zinc par la bentonite activée thermiquement ; Conditions: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10\text{ mg / l}$, $v = 200\text{ tpm}$, $r = 10\text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 4.5$, $T = 20\pm 2^\circ\text{C}$, $[\text{KNO}_3] = 0.01\text{M}$.

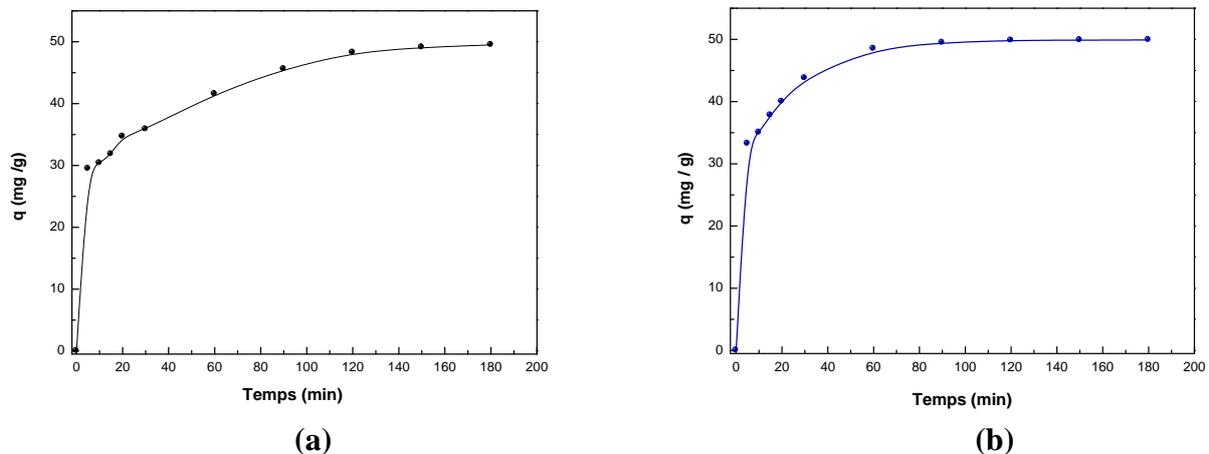
➤ **Colorants**

Figure VII.B.1.c Effet du temps de contact sur la rétention du Bleu de méthylène (a) et du Violet de Gentiane (b) par la bentonite activée à l'acide ; Conditions: $C_0(BM, VG) = 50 \text{ mg/l}$, $v = 500 \text{ tr/min}$, $r = 1 \text{ g/l}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{BM} \approx 4.70$, $\text{pH}_{VG} \approx 3.49$.

Les Figures ci-dessus représentent l'évolution de la quantité adsorbée par gramme d'argile de chaque polluant organique ou inorganique en fonction du temps. L'adsorption des colorants (VG et BM) et des métaux lourds (Cu et Zn) sur les argiles donnent des résultats typiques des courbes de saturation, qui augmentent modérément jusqu'à atteindre l'équilibre chimique. Une forte adsorption des éléments considérés sur les argiles est observée dès les premières minutes de contact. Aux temps d'équilibre (130 min pour BM et 60 min pour VG) la vitesse d'adsorption commence à diminuer lentement jusqu'à stabilisation à une valeur limite maximale, les quantités retenues deviennent ainsi invariables.

Sur la courbe correspondante à l'élimination de cuivre sur la bentonite, une cinétique d'adsorption très rapide et un équilibre rapidement atteint depuis le début du contact adsorbat-adsorbant ont été observés.

Il est nécessaire de signaler quelques fluctuations au niveau de la cinétique d'élimination du cuivre par la bentonite calcinée, qui sont, peut être, dues à la présence de certaines impuretés (quartz, calcite...) dans sa composition.

Les tableaux ci-dessous donnent l'évolution des taux d'élimination des éléments considérés pour chaque système adsorbat-adsorbant. Des rendements très importants ont été enregistrés montrant l'efficacité des matériaux utilisés.

Tableau VII.B.1 : Pourcentage d'élimination des métaux lourds par les argiles traitées thermiquement pour certains temps de contact.

Elimination du Cuivre				
Argile d'Aïn Smara	temps (min)	1	30	120
	Rendement (%)	65.84	77,2	99.12
Bentonite calcinée	Rendement (%)	99.12	96.88	99.28
Elimination du Zinc				
Bentonite calcinée	temps (min)	10	30	180
	Rendement (%)	71.2	79.8	93.5

Tableau VII.B.2 : Pourcentage d'élimination des colorants par la Bentonite activée à l'acide pour certains temps de contact.

Elimination des colorants						
Bleu de méthylène	temps (min)	5	15	30	120	150
	Rendement (%)	58.93	63.36	71.69	96.51	98.99
Violet de gentiane	temps (min)	5	20	60	120	180
	Rendement (%)	66,47	79,99	96,96	99,65	99,81

VII.B.2.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur le pouvoir sorptionnel des différentes argiles testées, nous a permis d'avoir les résultats ci-dessous :

➤ Métaux lourds

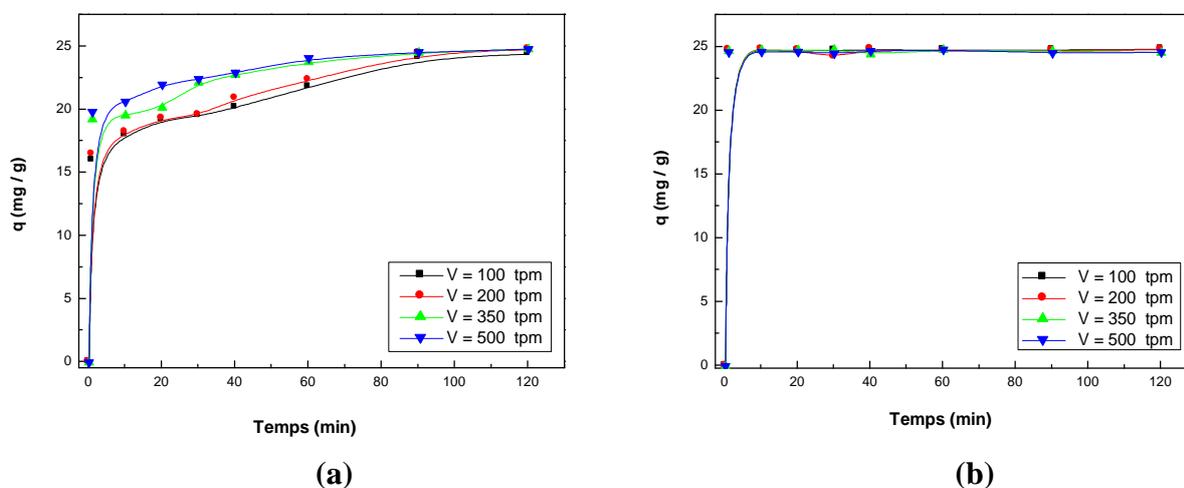


Figure VII.B.1.d Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du cuivre par l'argile d'Aïn Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b) ; Conditions: $C_0=25\text{mg/l}$, $r=1\text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 6$, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$

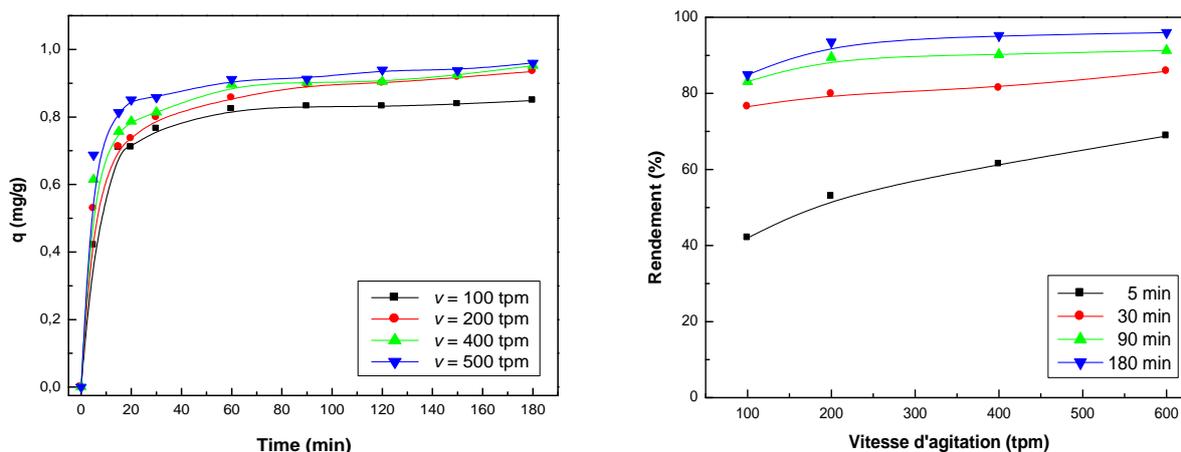


Figure VII.B.1.e Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du zinc par la bentonite activée thermiquement ; Conditions: $[Zn^{2+}]_0 = 10$ mg / l, $r = 10$ g/l, $pH \approx 4.5$, $T = 20 \pm 2^\circ C$, $[KNO_3] = 0.01M$.

➤ Colorants

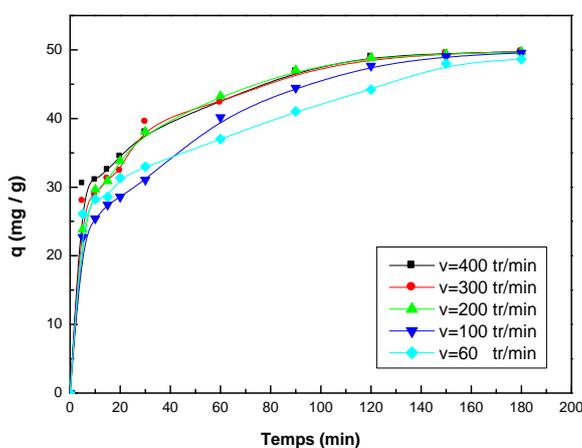


Figure VII.B.1.f Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Bleu de méthylène par la bentonite activée à l'acide ; Conditions: $C_{0(BM)} = 50$ mg/l, $r = 1$ g/l, $T = 20 \pm 2^\circ C$, $pH_{BM} \approx 4.70$, $pH_{VG} \approx 3.49$, $d \leq 2 \mu m$.

D'après ces courbes, on remarque que la capacité d'adsorption des ions métalliques et du bleu de méthylène augmente au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente jusqu'à l'atteinte du palier de saturation où l'effet de cette dernière devient moins perçu et presque négligeable. Le temps d'équilibre croît donc quand la vitesse d'agitation diminue, ceci s'explique par le fait que la vitesse d'agitation contribue à l'augmentation de la surface

de contact solide-liquide et diminue l'épaisseur du film mince entourant les particules d'adsorbant et réduit par conséquent la résistance de transfert à l'intérieure de ce film liquide. L'agitation favorise aussi la désagrégation et la dispersion des particules d'argile, augmentant ainsi la surface de réaction et favorisant donc l'adsorption.

Ces remarques ne sont pas valables pour l'élimination du cuivre par la bentonite où la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur le déroulement du processus, ceci peut être attribué à son pouvoir sorptionnel très élevé des les premières minutes de contact

Les allures obtenues sur la figure (VII.B.1.f) qui correspondent aux vitesses 200, 300, et 400 tpm ne sont pas éloignées les unes aux autres et sont presque superposées. Enfin, après 150 min de contact le taux d'élimination du colorant reste inchangé et l'agitation semble n'avoir aucun effet sur l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite pour des vitesses supérieures à 200 tpm.

Le tableau VII.3 donne un exemple de la variation du taux de décoloration du bleu de méthylène pour différentes vitesses d'agitation. Il confirme encore une fois les constatations faites précédemment.

Tableau VII.B.3 : Comparaison entre le rendement de décoloration du BM pour différentes vitesses d'agitation.

Rendement (%)	200 tpm	300 tpm	400 tpm
10 min	59.29 %	57.68 %	62.06 %
30 min	76.17 %	78.98 %	76.03 %
180 min	99.46 %	99.51 %	99.52 %

Il convient aussi de noter que malgré l'augmentation raisonnable de la vitesse d'agitation, il n'est pas possible, et en aucun cas, de supprimer complètement l'effet de la diffusion externe. On ne peut pas non plus augmenter indéfiniment la vitesse d'agitation, car on risque de provoquer des usures au niveau des particules d'adsorbant qui peuvent même provoquer sa destruction. Il est essentiel de savoir assurer une vitesse acceptable de telle manière à homogénéiser correctement la solution et faciliter le transfert de masse de la phase liquide vers la surface des particules solides.

VII.B.2.3 Effet de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence du rapport solide/liquide sur la rétention des cinq éléments considérés par l'argile d'Aïn Smara et la bentonite traitée thermiquement et chimiquement, plusieurs valeurs pour r ont été considérées, en faisant varier la quantité de bentonite initialement introduite, tout en gardant le volume de la solution constant, toutes les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. L'ensemble des résultats trouvés est illustré sur les courbes suivantes :

➤ Métaux lourds

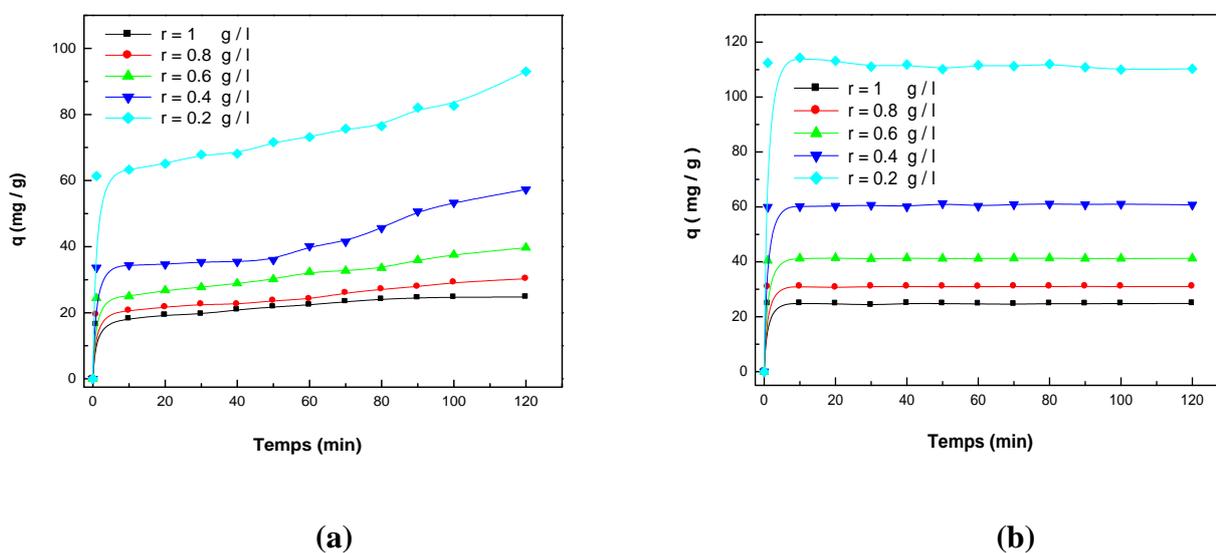


Figure VII.B.1.g Effet du rapport solide/liquide sur la capacité de rétention du cuivre par l'argile de Aïn Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b); Conditions: $C_0=25\text{mg/l}$, $V=200\text{ ml}$, $r=1\text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 6$, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$

La représentation graphique de la quantité du cuivre adsorbée en fonction du ratio (m/v) pour l'argile d'Aïn Smara et la bentonite de Maghnia activées thermiquement nous a permis d'avoir les allures suivantes :

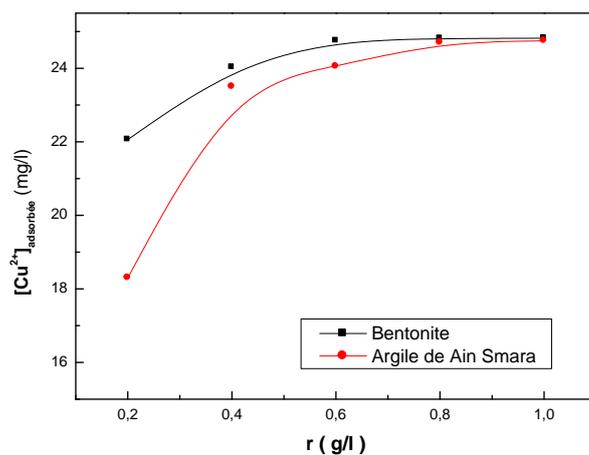


Figure VII.B.1.h Effet du rapport solide/liquide sur la quantité du cuivre adsorbée sur les deux argiles

Pour l'élimination du zinc l'allure obtenue est la suivante :

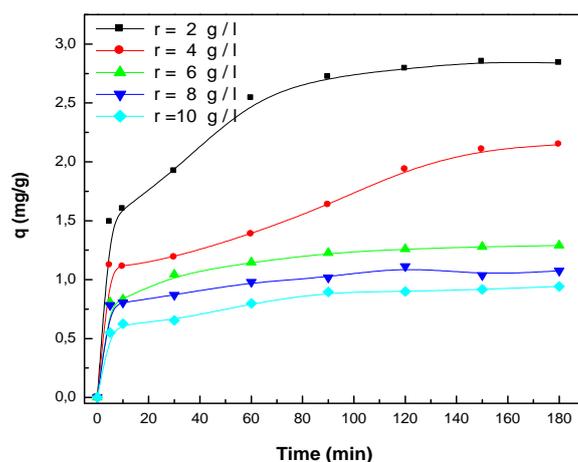


Figure VII.B.1.i Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du zinc par la bentonite activée thermiquement ; Conditions: $[Zn^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $v=200 \text{ tpm}$, $\text{pH} \approx 4.5$, $T = 20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$, $[KNO_3] = 0.01 \text{M}$.

➤ Colorant (Violet de gentiane)

Pour l'adsorption du violet de gentiane, nous avons fait varier le rapport solide de 0.2 à 1 g/l. Les résultats issus de ces essais nous ont permis de tracer les courbes suivantes :

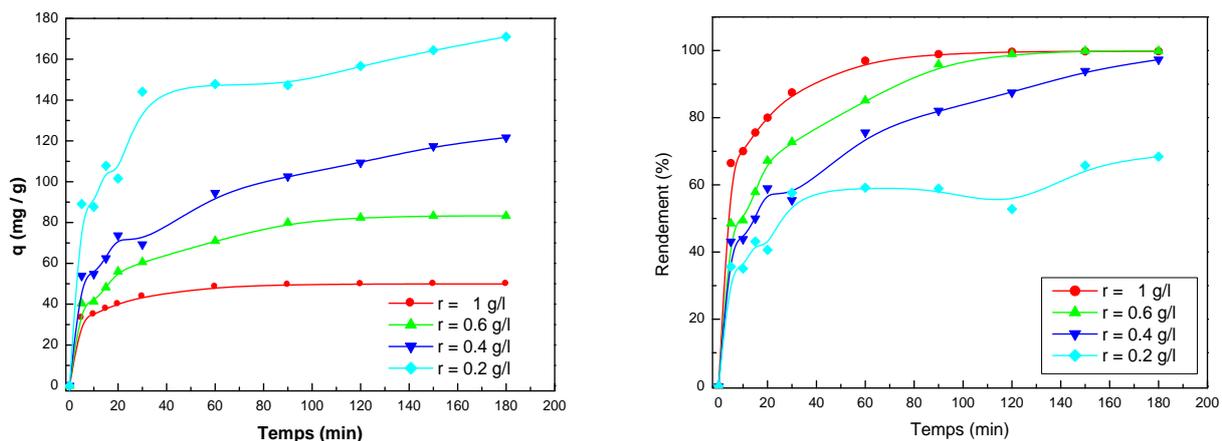


Figure VII.B.1.j Effet du rapport S/L sur la capacité de rétention et le rendement de décoloration du Violet de Gentiane par la bentonite activée à l'acide ;
Conditions : $C_0 = 50 \text{ mg/l}$, $v = 500 \text{ tr/min}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 3.49$.

Les figures VII.B.1.g-j montrent clairement que la capacité de rétention des différents éléments étudiés est inversement proportionnelle au rapport solide / liquide, et par conséquent le rendement d'élimination de ces derniers s'est trouvé amélioré aux masses importantes des supports solides. Ces résultats peuvent être attribués principalement à un accroissement conséquent de la surface spécifique disponible aux valeurs élevées des doses appliquées en argile. En effet lors du processus, si la masse d'adsorbant est importante, le nombre de sites actifs d'adsorption susceptibles d'interagir avec les molécules le sera aussi. Par la suite, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également conduisant ainsi à une meilleure rétention.

La réduction de la capacité d'adsorption est due essentiellement à la diminution de la densité des sites actifs par gramme de solide.

On constate aussi, d'après les figures précédentes, que les ions métalliques et le violet de gentiane ne s'éliminent pas totalement aux très faibles rapports (S/L). Aux différentes masses d'adsorbants considérés, les allures obtenues possèdent la forme des courbes de saturation, mais l'adsorption se manifeste différemment surtout pour les faibles masses où on distingue l'existence de plusieurs phases. Aussi on note que le passage d'un faible rapport (S/L) à un autre plus important accélère la cinétique d'adsorption et réduit par conséquent le temps d'équilibre et vice-versa. Ce constat peut être expliqué par la saturation rapide des sites actifs disponibles, dont le nombre est limité, offerts par les petites quantités du solide utilisé.

Le tableau ci-dessous, montre un exemple de l'évolution de du pourcentage d'élimination du VG pour différentes valeurs du rapport s/l

Tableau VII.B.4 : Pourcentage d'élimination du Violet de Gentiane sur la Bentonite activée pour certains temps de contact.

r (g/l)	1	0.6	0.4	0.2
5 min	66,47%	48,49%	43,09%	35,63%
15 min	75,56%	57,85%	50%	43,12%
30 min	87,52%	72,74%	55,45%	57,62%
60 min	96,96%	85,12%	75,61%	59,15%
120 min	99,65%	98,92%	87,50%	52,79%

VII.B.2.4 Effet de la concentration initiale

Afin d'examiner le comportement des différents supports vis-à-vis des polluants organiques et métalliques, lorsque ces derniers changent de concentrations, nous avons testé plusieurs concentrations initiales en cations métalliques et colorants. En fait, le choix de ces concentrations était limité par la solubilité des éléments considérés et l'applicabilité de la méthode d'analyse. L'étude de l'effet de ce paramètre nous a mené à tracer les courbes suivantes :

➤ Métaux lourds

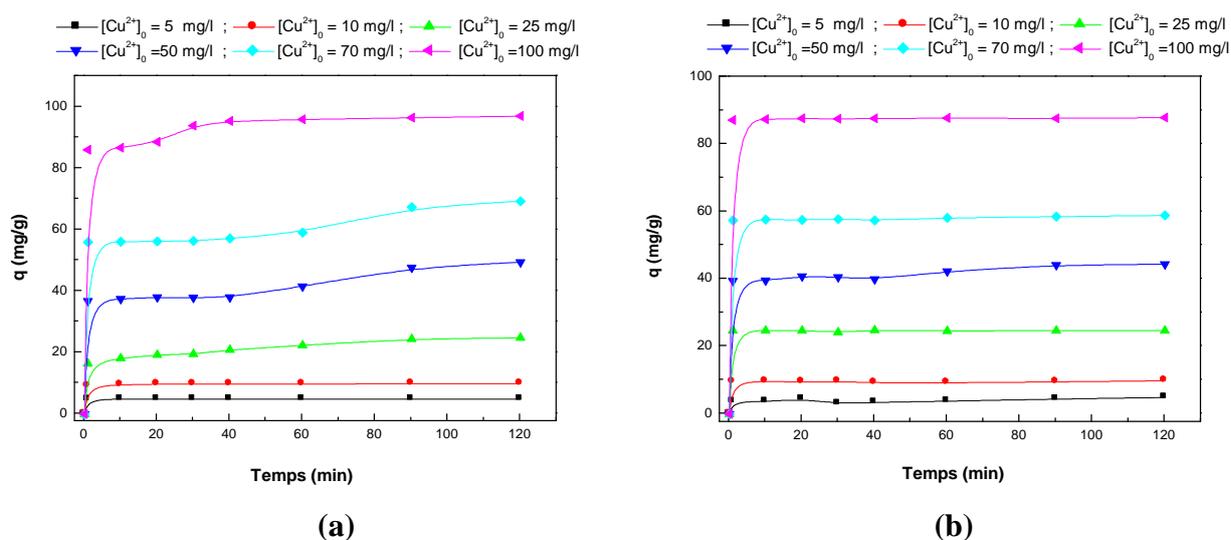


Figure VII.B.1.k Effet de la concentration initiale sur la rétention du cuivre par l'argile d'Aïn Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b); Conditions: $V = 200$ tpm, $r = 1$ g/l, $\text{pH} \approx 6$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

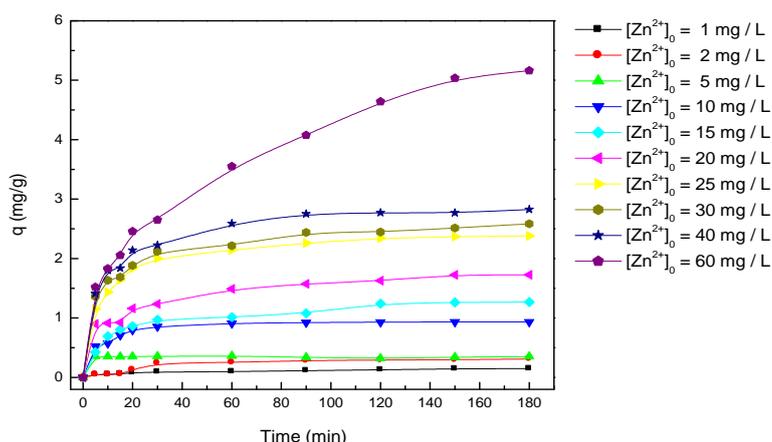


Figure VII.B.1.l Effet de la concentration initiale sur la rétention du zinc par la bentonite activée thermiquement ; Conditions: $v = 200$ tpm, $r = 10$ g/l, $pH \approx 4.5$, $T = 20^\circ C$, $[KNO_3] = 0.01M$.

➤ **Colorants**

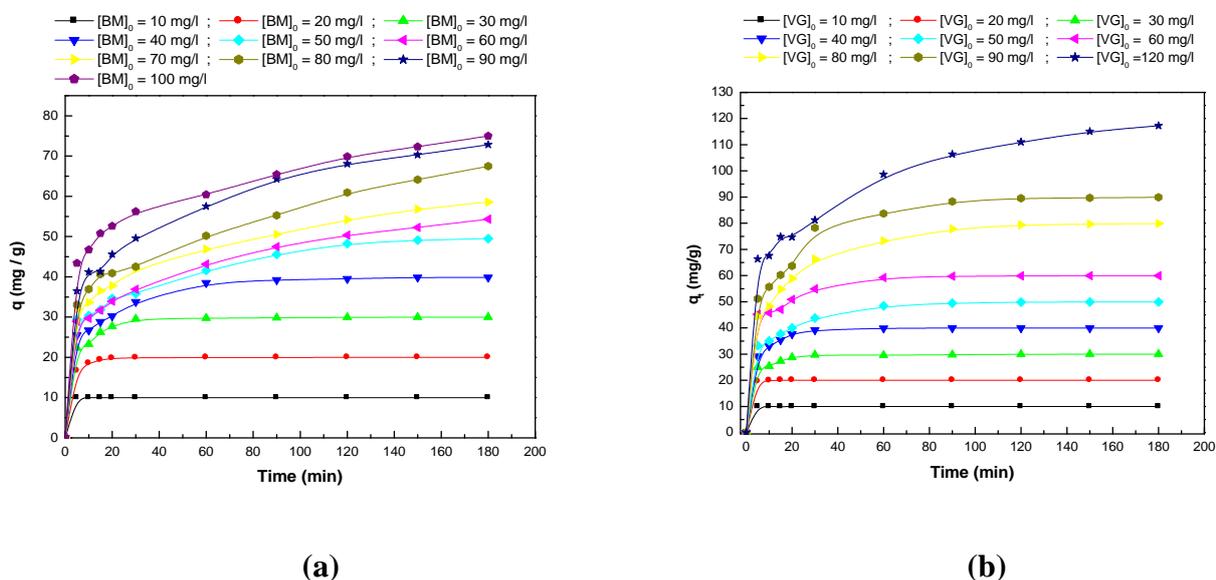


Figure VII.B.1.m Effet de la concentration initiale sur la rétention du Bleu de méthylène (a) et du Violet de Gentiane (a) par la bentonite activée à l'acide ; Conditions: $v=500$ tr/min, $r = 1$ g/l, $T=20 \pm 2^\circ C$, $pH_{BM} \approx 4.70$, $pH_{VG} \approx 3.49$.

Un premier examen des résultats obtenus montre que les quantités des ions métalliques et des colorants adsorbés sont proportionnelles à leurs concentrations initiales. Ceci s'explique par le fait que lorsque la concentration du métal ou du colorant dans la

solution est élevée, le nombre de molécules diffusées de la phase liquide et par la suite retenues par les sites actifs, disponibles sur la surface de la même masse d'adsorbant, devient de plus en plus important.

Les courbes obtenues sont presque identiques, mais ils apparaissent des degrés de différence marqués dans l'établissement des équilibres. Certaines courbes montrent l'apparition de deux étapes distinctes.

Il a été aussi constaté que la cinétique d'adsorption est très rapide aux faibles concentrations tandis qu'elle devienne de plus en plus lente pour les fortes concentrations. Ceci implique une augmentation dans les temps d'équilibres aux valeurs élevées de la quantité de soluté, et automatiquement un ralentissement du processus d'adsorption, qui peut être attribué à l'accessibilité difficile des molécules d'adsorbat aux sites actifs, qui se trouvent quasiment occupés.

Les données issues de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le processus de fixation des différents éléments vont servir comme moyen pour l'établissement des isothermes qui décrivent les équilibres d'adsorption et permettent la détermination de la capacité d'adsorption de la monocouche.

VII.B.2.5 Effet du pH

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels notamment des argiles. Cet effet important rend d'ailleurs particulièrement difficile la comparaison de la performance des adsorbants proposés dans la littérature, puisque les conditions de pH employées sont très variées. L'effet du pH sur l'adsorption des métaux (cuivre et zinc) et des colorants (Bleu de méthylène et violet de gentiane) sur nos argiles a été étudié.

Pour cela on a fait varier le pH de 2 à 10 (ou 12) à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique et de soude, afin de déterminer le milieu le plus approprié pour une adsorption parfaite des polluants considérés dans ce travail.

Il a été observé un changement de couleur de la solution du violet de Gentiane et du bleu de méthylène, virant du violet au bleu violacé en milieu acide, et en violet clair (moins intense) en milieu basique pour le VG.

➤ Métaux lourds

Cuivre

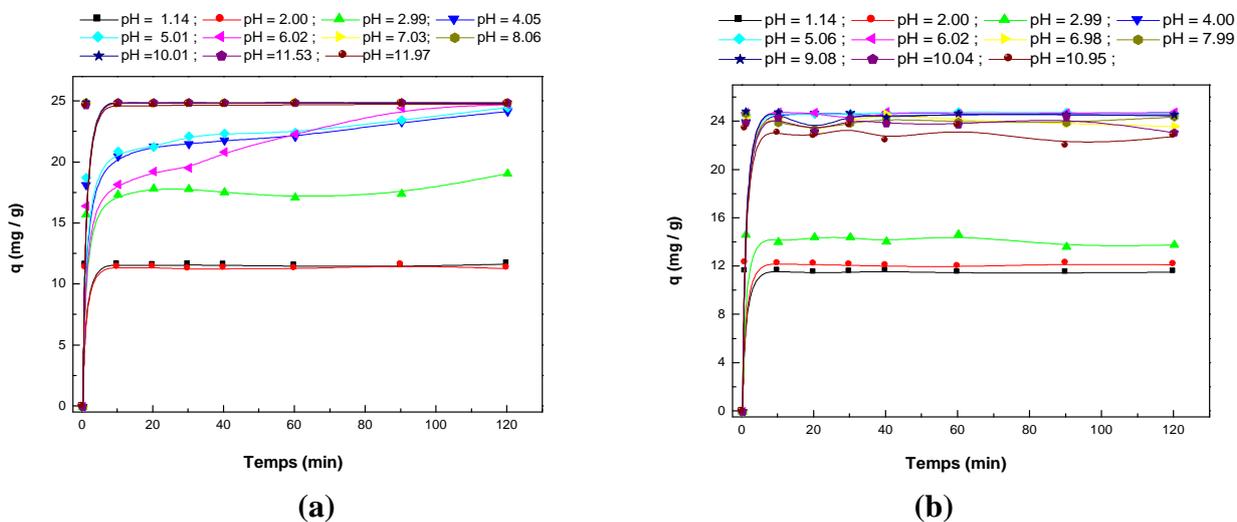


Figure VII.B.1.n Effet du pH de la solution sur la rétention du cuivre par l'argile de Ain Smara (a) et la bentonite activée thermiquement (b); Conditions: $C_0=25\text{mg/l}$, $V =200 \text{ tpm}$, $r=1 \text{ g/l}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$

Zinc

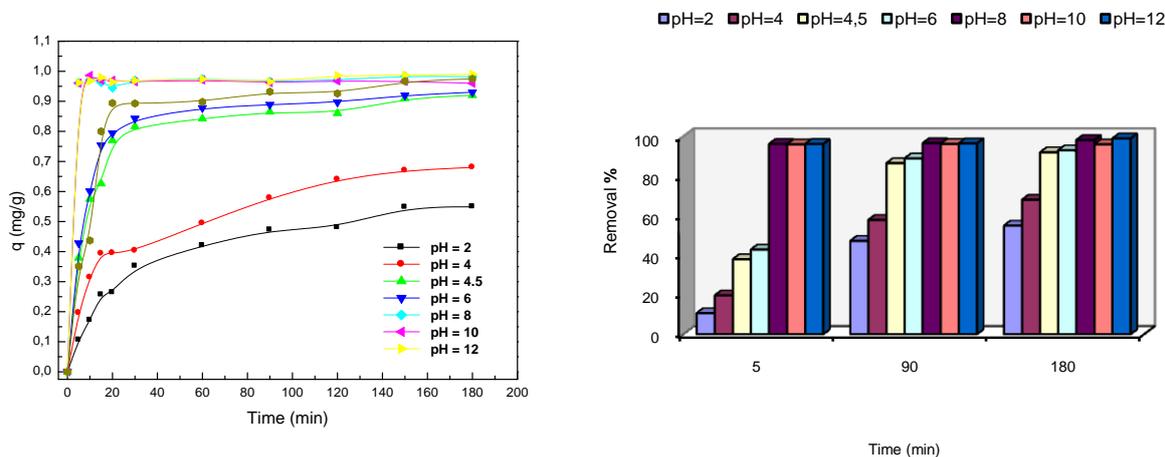


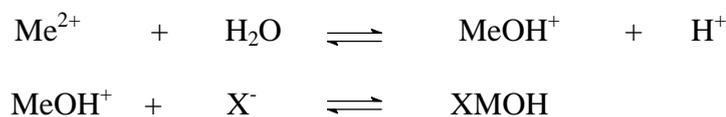
Figure VII.B.1.o Effet du pH de la solution sur la capacité et le rendement d'élimination du zinc par la bentonite activée thermiquement ; Conditions: $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg / l}$, $v = 200 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $T = 20\pm 2^\circ\text{C}$, $[\text{KNO}_3] = 0.01\text{M}$.

Les résultats obtenus illustrés sur ces courbes, font état d'une augmentation du rendement d'adsorption avec hausse du pH et ce de 17% à pH =2, pour le zinc par exemple,

aux environs de 80% à un pH situé entre 4 et 6 (pour les premiers temps de contact). Pour les milieux très alcalins correspondants aux valeurs importantes du pH, la rétention semble rester inchangée, et les courbes paraissent superposées. En milieu fortement basique la rétention des cations métalliques n'est plus influencée par l'acidité du milieu.

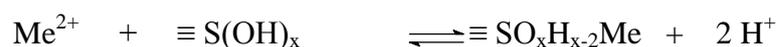
La réduction de la capacité d'adsorption avec la diminution de pH a été aussi observée par Mellah et *al.* lors de l'élimination du zinc par une bentonite algérienne. Le même phénomène a été dénoté par A. Kaya et *al.* [17]. Cette réduction de l'efficacité d'adsorption avec l'acidité du milieu s'explique, d'une part, par la compétition croissante des ions H^+ avec les cations métalliques (Cu^{2+} et Zn^{2+}) pour les sites actifs de l'adsorbant. Ces ions hydronium se trouvent préférentiellement adsorbés que les cations métalliques vu leur grande mobilité. D'autre part, selon les travaux de L. Youssef et S. Achour [18] ce phénomène peut être dû également à la compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les couches octaédriques de l'argile en solution acide.

L'amélioration des taux d'élimination des métaux étudiés en milieu basique, peut être liée à la formation supplémentaire des formes hydratées du cuivre et zinc qui s'adsorbent plus facilement que Cu^{2+} et Zn^{2+} sur les sites négatifs de la bentonite selon le mécanisme suivant pour :



X : surface; Me : métal (Cuivre ou Zinc)

D'autres mécanismes de fixation du métal peuvent se superposer à celui-ci. Ainsi, les sites hydroxylés à la surface de l'argile peuvent conduire, par un mécanisme d'échange de proton, à la formation de complexes de surface comme suit :



S = Al, Si, Fe, Mn

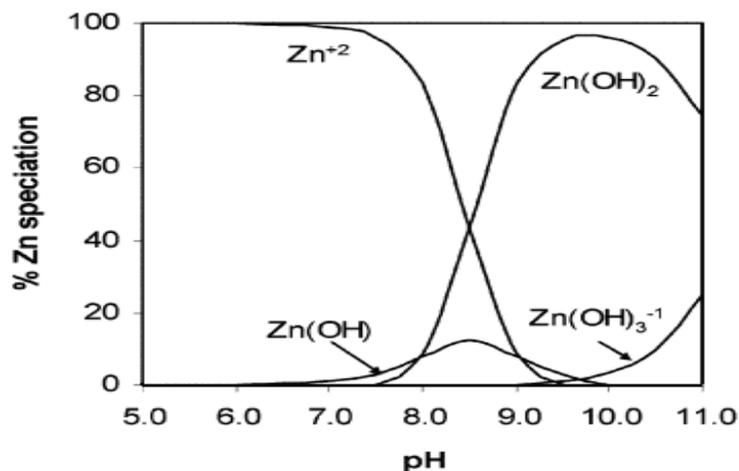


Figure VII.B.1.p Diagramme de répartition des espèces du Zinc en fonction du pH

D'après le diagramme de répartition des espèces du Zinc, on constate qu'à partir d'un pH >6.5 le zinc se trouve sous ses formes précipitée $Zn(OH)_2$, et complexée, ce qui favorise son élimination. Donc en milieu basique, plusieurs mécanismes sont responsables de l'élimination des métaux lourds sur les argiles.

Le suivi de la variation du pH avant et après adsorption des métaux lourds nous a permis d'avoir la courbe suivante :

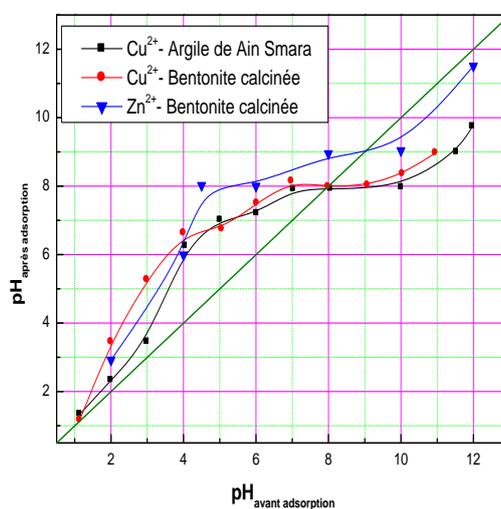


Figure VII.B.1.q Evolution du $pH_{\text{avant adsorption}}$ en fonction du $pH_{\text{après adsorption}}$

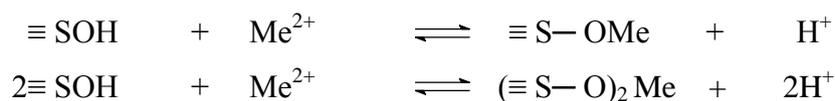
D'après cette figure, on remarque que pour chaque pH_{initial} il correspond un pH_{final} qui est supérieur au premier sauf pour la dernière valeur du pH (12). Aux faibles valeurs du pH, on remarque une légère augmentation du pH_{final} par rapport à celui ajusté initialement, et au-delà du $pH=4.5$, relativement acide, jusqu'à 8 l'augmentation de ce dernier devient de

plus en plus remarquable, ceci peut être due essentiellement à l'adsorption simultanée des métaux lourds et des ions H^+ qui se trouvent en faible quantité dans le milieu.

Une diminution de pH a été constatée lors de l'adsorption des métaux lourds en milieux fortement basiques.

Ces résultats peuvent être expliqués de deux façons :

- Le pouvoir tampon de la bentonite tend à augmenter ou à diminuer le pH de la solution à des valeurs proches.
- Les mécanismes de sorption des ions métalliques par les argiles utilisées dans ce travail, impliqueraient un processus d'échange d'ions qui se fait entre les métaux alcalins et alcalino-terreux de la bentonite et les ions métalliques testés (Cu^{2+} et Zn^{2+}) qui tendent ainsi à élever un peu le pH de la solution. Ainsi le processus de complexation de surface qui se fait entre les sites silanol ($\equiv SiOH$) et aluminol ($\equiv AlOH$) et les ions métalliques par échange de protons selon les réactions suivantes :



les ions libérés tendent à abaisser le pH de la solution.

➤ Bleu de Méthylène

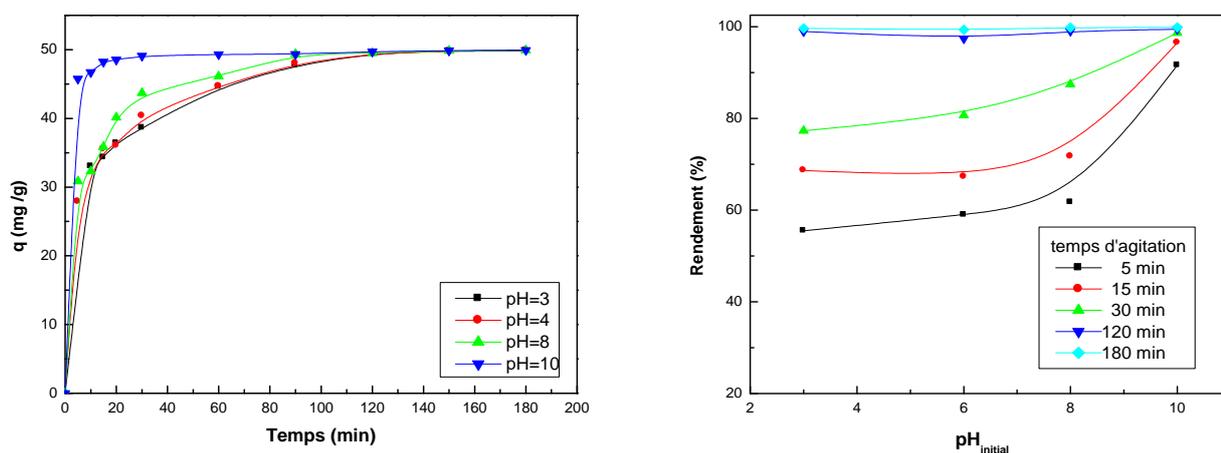


Figure VII.B.1.r Effet du pH de la solution sur la capacité et le rendement de rétention du Bleu de méthylène par la bentonite activée à l'acide ; Conditions: $C_0(BM) = 50\text{mg/l}$, $v = 500\text{tr/min}$, $r = 1\text{g/l}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 4.70$.

Nous observons, pour le bleu de méthylène, qu'en faisant varier le pH de 3 à 10, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène augmente d'autant plus que le pH croît. Les

molécules du BM dans les conditions alcalines préfèrent s'adsorber sur la bentonite activée à l'acide que de rester en solution. Un comportement similaire a été observé par plusieurs auteurs entre autres Al Guendi [19] et Hamouda et al. [20]. L'effet du pH devient négligeable une fois l'équilibre est atteint.

La figure (VII.B.1.r) présente les différents taux d'élimination du BM par la bentonite en fonction du pH de la solution à plusieurs moments de l'adsorption, cette représentation confirme la constatation déjà faite. D'après l'allure trouvée, on peut remarquer que l'effet du pH est beaucoup plus prononcé au début du processus (aux faibles temps de contact). Au delà de 120 min le taux de décoloration du BM, qui avoisine 98%, reste sensiblement constant.

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du BM avec l'augmentation du pH comme suit :

En milieu acide, l'ajout des cations H^+ pour baisser le pH entraîne la neutralisation de la charge négative de la surface de la bentonite, tout en défavorisant l'adsorption du BM cationique. En effet aux faibles pH, la concentration des H^+ en solution est élevée ce qui provoquerait probablement une compétition avec les ions du bleu de méthylène pour les sites libres disponibles sur la surface de l'adsorbant. Par ailleurs quand le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ , donc la charge de la bentonite est nettement négative ce qui favorise les forces d'attraction entre le colorant et la l'argile et par conséquent son adsorption devient de plus en plus importante. Des résultats semblables ont été rapportés dans [19] et [21]. L'augmentation du pH entraîne donc une augmentation du nombre de sites ionisables.

Al Ghouti et ses collaborateurs ont proposé le mécanisme suivant pour la fixation du BM sur le diatomite :

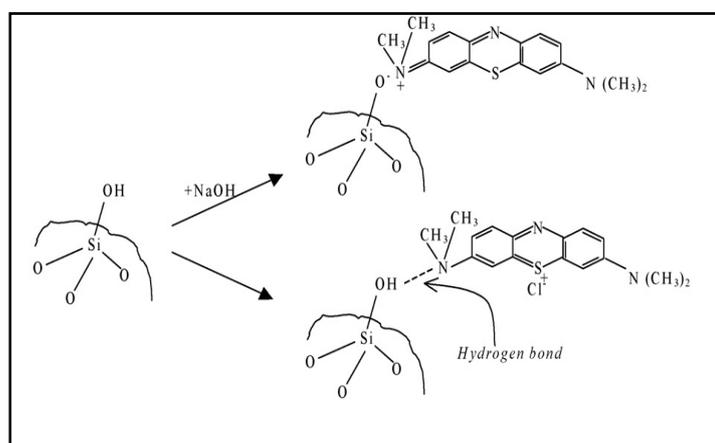
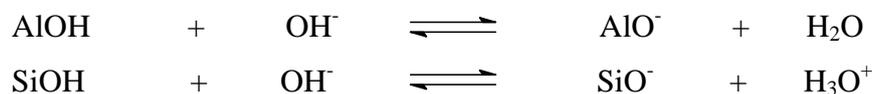


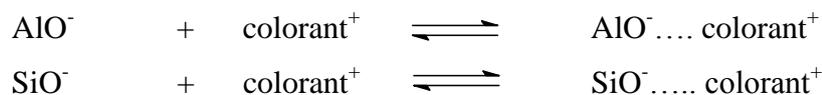
Figure VII.B.1.s Mécanisme de fixation du bleu de méthylène sur la diatomite proposé par Al Ghouti et al [22].

Cette adsorption peut être aussi décrite comme étant la somme de deux réactions : l'ionisation des groupements SiOH et AlOH, qui existent sur la face latérale, suivie de la fixation du colorant sur ces groupements fonctionnels suivant les réactions suivantes [19, 23]:

- Ionisation des groupements fonctionnels :



- Réaction de fixation (formation du complexe de surface) :



Des phénomènes analogues ont été observés dans les travaux de F.C Wu et R.L Tseng [24].

➤ Violet de Gentiane

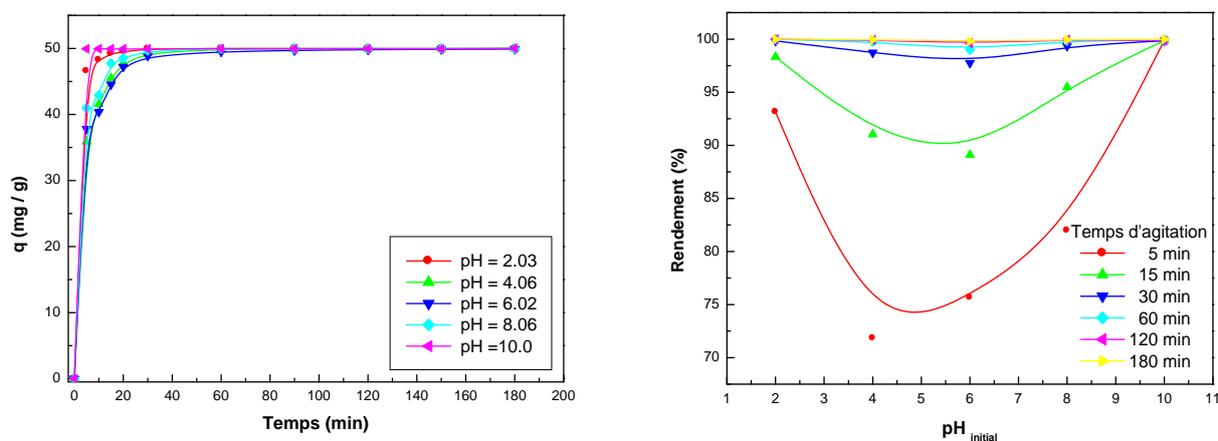


Figure VII.B.1.t Effet du pH de la solution sur la capacité et le rendement de rétention du violet de Gentiane par la bentonite activée à l'acide ; Conditions: $C_0 = 50\text{mg/l}$, $v = 500\text{tr/min}$, $r = 1\text{g/l}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 3.49$.

Pour le violet de gentiane, l'ajout des ions H^+ pour diminuer le pH du milieu, entraîne la neutralisation de la charge négative de la bentonite. A $\text{pH} = 2$, le milieu est fortement acide, donc riche en cations H^+ , et vu la composition minérale des argiles qui sont très riches en groupements hydroxydes (SiOH, AlOH, FeOH...etc.), ces derniers vont être protonés en SiOH_2^+ . Puisque le colorant étudié est de caractère cationique, l'augmentation de sa capacité de rétention aux très faibles valeurs de pH peut être expliquée par l'existence d'un échange

d'ions entre le colorant et les nouveaux groupements fonctionnels de surface formés. Un phénomène identique a été observé par Dipa et *al.* lors de l'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène sur le kaolin [25].

Le comportement de la bentonite vis-à-vis du violet de gentiane en milieu basique est semblable à celui observé pour le BM, l'élimination du VG s'est trouvée favorisée en présence d'ions OH⁻, l'explication vu précédemment pour le mécanisme responsable de la fixation du BM est aussi valable pour le VG.

Bien que les interprétations précédentes soient très plausibles, il demeure très difficile d'expliquer l'influence du pH sur les mécanismes d'adsorption dans leur ensemble. Cela est dû au grand nombre de variables mises en jeu et impliquées dans les processus d'adsorption des ions métalliques et des colorants sur les argiles ainsi qu'à la complexité de la surface de l'adsorbant et de la chimie des solutions.

VII.B.3 Etude de la cinétique de rétention

VII.B.3.1 Les modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. L'étude cinétique des données expérimentales permet une description des mécanismes de fixation et fournit des informations relatives au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse, des coefficients de diffusion...etc.

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être aussi modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, qui sont utilisés par de nombreux auteurs. Au nombre des modèles cinétiques, figurent le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris (1963). Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

Pour notre travail, et dans le but de déterminer le modèle cinétique convenable, qui décrit le mieux nos résultats expérimentaux, plusieurs modèles cinétiques extraits de la littérature ont été examinés :

VII.B.3.2 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (PFO)

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [26]. Ce modèle a été établi par Lagergreen (1898), pour lequel la loi de la vitesse est donnée par l'équation suivante [26, 27]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{VII.8})$$

avec:

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : la capacité d'adsorption (quantité fixée) au temps t (mg/g) ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

L'intégration et l'application des conditions initiales de l'équation (VII.8) donnent :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{VII.9})$$

Cette formule est la loi cherchée, et qui doit être vérifiée chaque fois que la cinétique est du pseudo premier ordre. Elle peut être aussi écrite sous la forme suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VII.10})$$

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite. k_1 et q_e sont obtenus à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début du processus d'adsorption.

VII.B.3.3 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO)

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur les adsorbants. Elle a été établie par Ho et McKay (1999) [28, 29]. Ce modèle est donné par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{VII.11})$$

k_2 : constante de vitesse d'une cinétique d'adsorption du pseudo 2^{ème} ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (VII.11) et l'application des conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$ conduisent à la relation :

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \tag{VII.12}$$

L'équation (VII.12) peut être écrite sous la forme suivante, qui est la forme la plus utilisée pour la vérification de l'ordre et l'applicabilité de ce modèle :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{VII.13}$$

La vitesse initiale d'adsorption est définie par le produit : $h = k_2 \cdot q_e^2$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t / q_t en fonction du temps devrait donner une droite. k_2 et q_e théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

L'application des équations VII.9 et VII.13 aux données expérimentales relatives aux différents systèmes adsorbat-adsorbant étudiés, nous a permis d'avoir les représentations graphiques suivantes :

➤ Argile d'Ain Smara-Cuivre

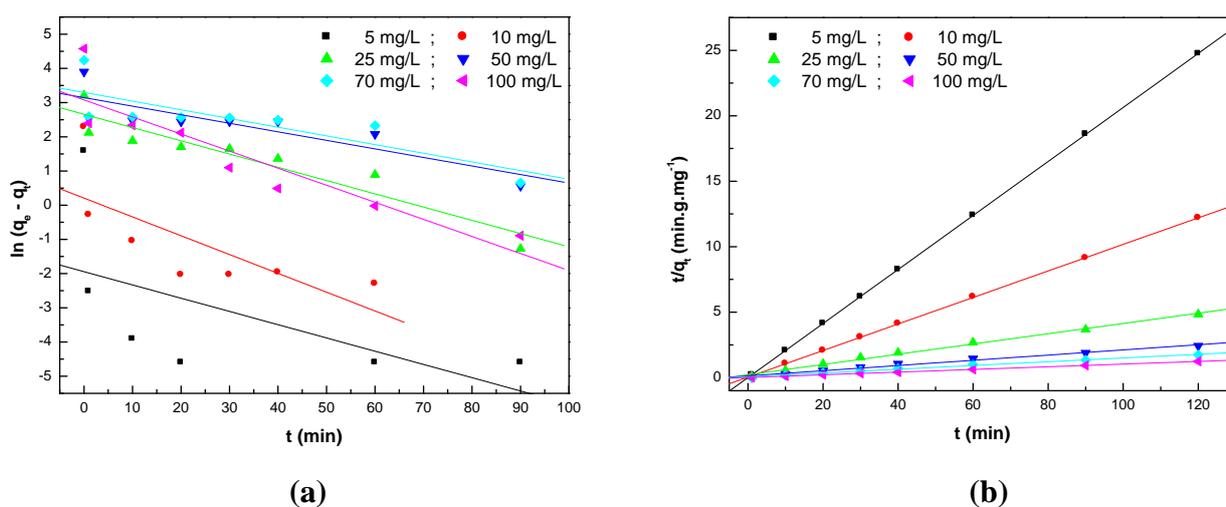
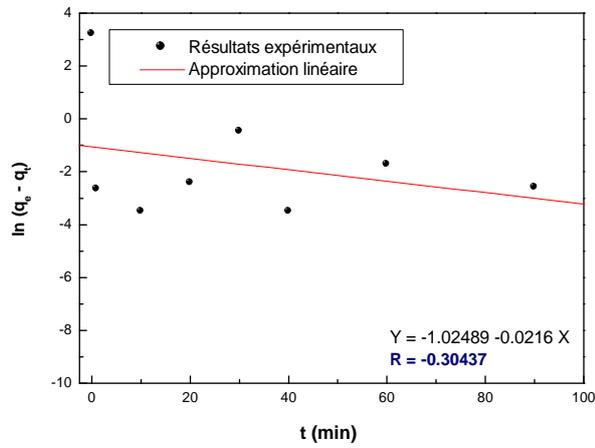
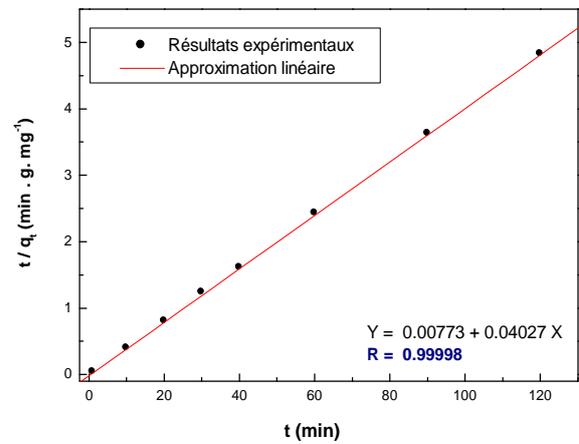


Figure VII.B.2.a cinétique du pseudo 1^{er} ordre (a) et du pseudo 2^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Cuivre sur l'argile d'Ain Smara activée thermiquement.

➤ **Bentonite calcinée-Cuivre**



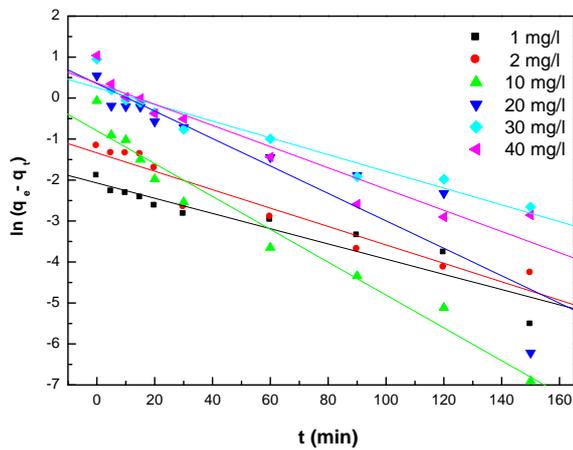
(a)



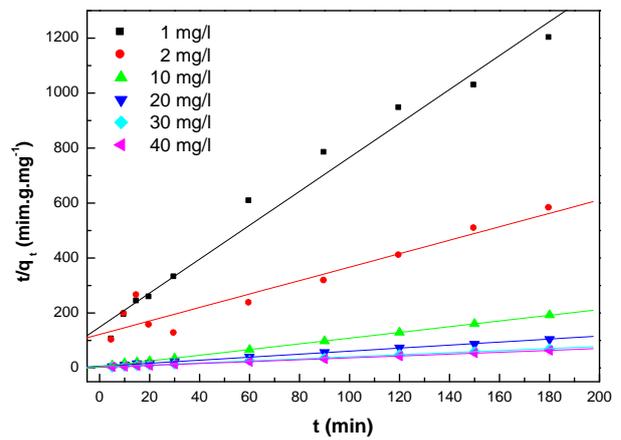
(b)

Figure VII.B.2.b cinétique du pseudo 1^{er} ordre (a) et du pseudo 2^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Cuivre sur la bentonite activée thermiquement.

➤ **Bentonite calcinée-Zinc**



(a)



(b)

Figure VII.B.2.c cinétique du pseudo 1^{er} ordre (a) et du pseudo 2^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Zinc sur la bentonite activée thermiquement.

➤ **Bentonite activée à l'acide-Bleu de méthylène**

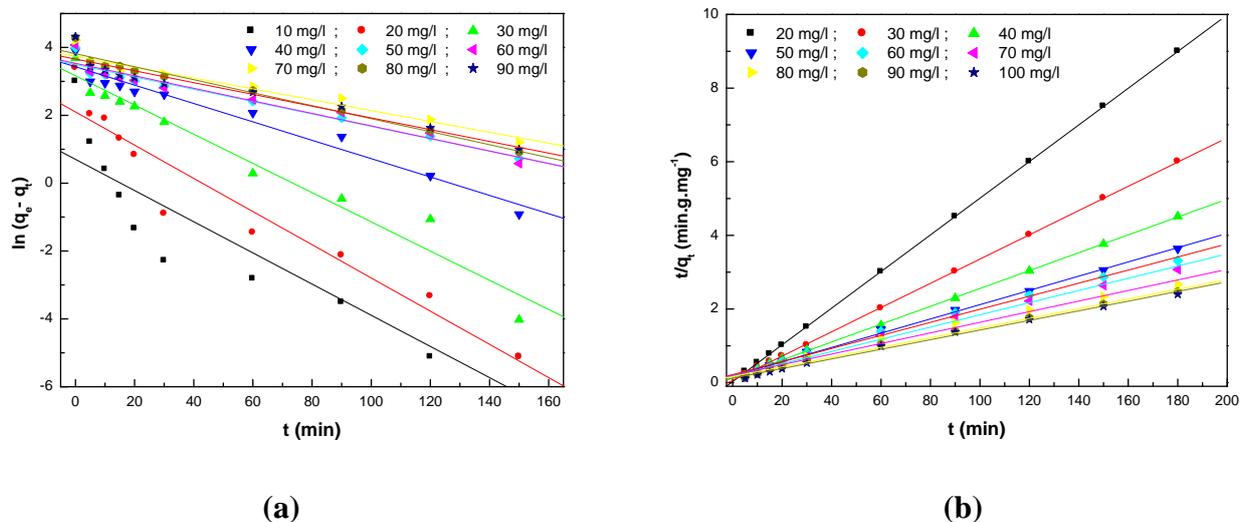


Figure VII.B.2.d cinétique du pseudo 1^{er} ordre (a) et du pseudo 2^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Bleu de méthylène sur la bentonite activée à l'acide.

➤ **Bentonite activée à l'acide-Violet de gentiane**

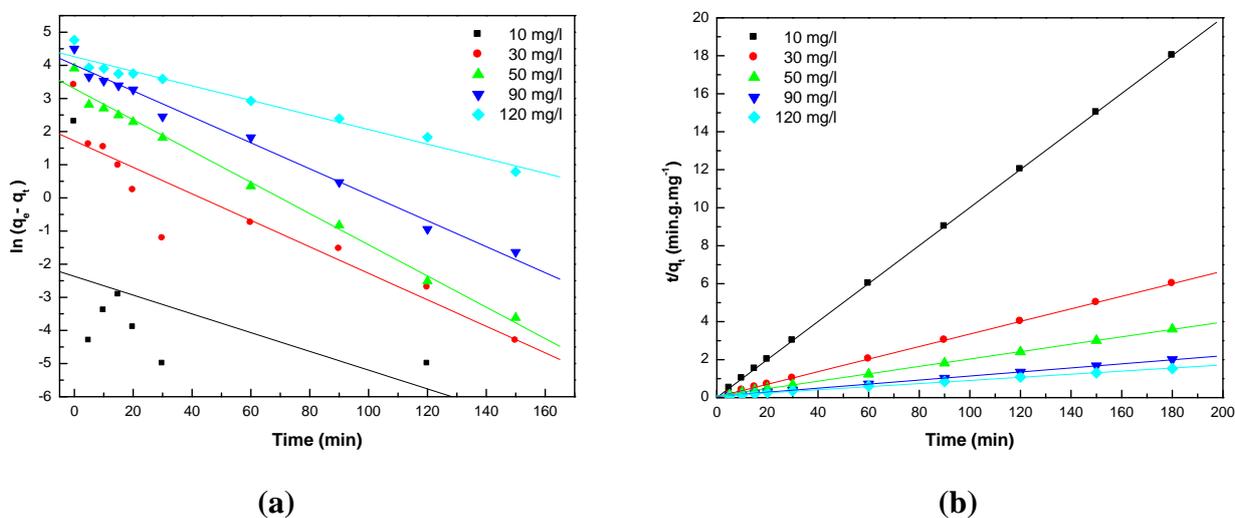


Figure VII.B.2.e cinétique du pseudo 1^{er} ordre (a) et du pseudo 2^{ème} ordre (b) de l'adsorption du Violet de gentiane sur la bentonite activée à l'acide.

Les valeurs des constantes de vitesse (k_i) et des coefficients de corrélation (R^2), obtenues à l'aide des modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre sont listés sur le Tableau VII.B.5. Nous représentons ci-dessous quelques résultats obtenus pour les constantes de vitesse calculées, correspondantes aux cinétiques d'adsorption du

Cuivre sur l'argile d'Aïn Smara et le Bleu de méthylène sur la bentonite acidifiée. D'après ces résultats nous constatons que les données expérimentales et celles obtenues par le modèle du PFO sont très divergentes, les plus faibles valeurs enregistrées des coefficients de régression R^2 ne sont pas satisfaisants indiquant ainsi que le modèle pseudo-premier-ordre est inapproprié pour décrire les réactions d'adsorption de ce type de polluants sur les argiles.

Tableau VII.B.5 : Constantes de vitesse des deux cinétiques PFO et PSO pour l'adsorption du BM et Cu^{2+} sur les argiles.

Cu^{2+} - Argile d'Aïn Smara				
C_0 (mg/l)	Facteur de corrélation (R^2)	K_1 (min^{-1})	Facteur de corrélation (R^2)	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
5	0.34100	0.03870	1	4.84731
10	0.61356	0.05500	0.99996	0.25593
25	0.88510	0.03874	0.99435	0.00697
50	0.73817	0.02497	0.98656	0.00297
70	0.67795	0.02539	0.99144	0.00286
BM - Bentonite activée à l'acide				
C_0 (mg/l)	Facteur de corrélation (R^2)	K_1 (min^{-1})	Facteur de corrélation (R^2)	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
20	0.80204	0.04596	0.99998	0.08308
30	0.92535	0.04489	0.99990	0.01756
40	0.95965	0.04305	0.99962	0.00449
50	0.96314	0.02706	0.99748	0.00206

Pour les autres systèmes les résultats obtenus seront présentés dans la partie suivante après avoir testé le modèle d'Elovich.

Les résultats de ces tableaux montrent une très bonne adéquation des cinétiques d'adsorption du cuivre et du bleu de méthylène avec le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.

VII.B.3.4 Modèle d'Élovich

L'équation d'Elovich est l'une des équations les plus utilisées, satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et elle est convenable pour les systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle est exprimée par [30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t) \tag{VII.14}$$

Où :

α : La vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min) ; lorsque q_t s'approche de 0 (dq_t/dt) tend vers α

β : La constante de désorption, liée au taux de recouvrement de la surface d'adsorbant aussi à son énergie d'activation (g /mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich, il est supposé que $\alpha\beta t \gg 1$. Par l'application des conditions initiales ($q_t = 0$ à $t = 0$), on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \tag{VII.15}$$

Les constantes d'Elovich sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $q_t = f(\ln t)$

L'application du modèle d'Elovich à l'adsorption des métaux lourds et des colorants par les différents matériaux argileux donnent les courbes suivantes :

➤ **Bentonite naturelle (Cuivre) + Zinc bentonite**

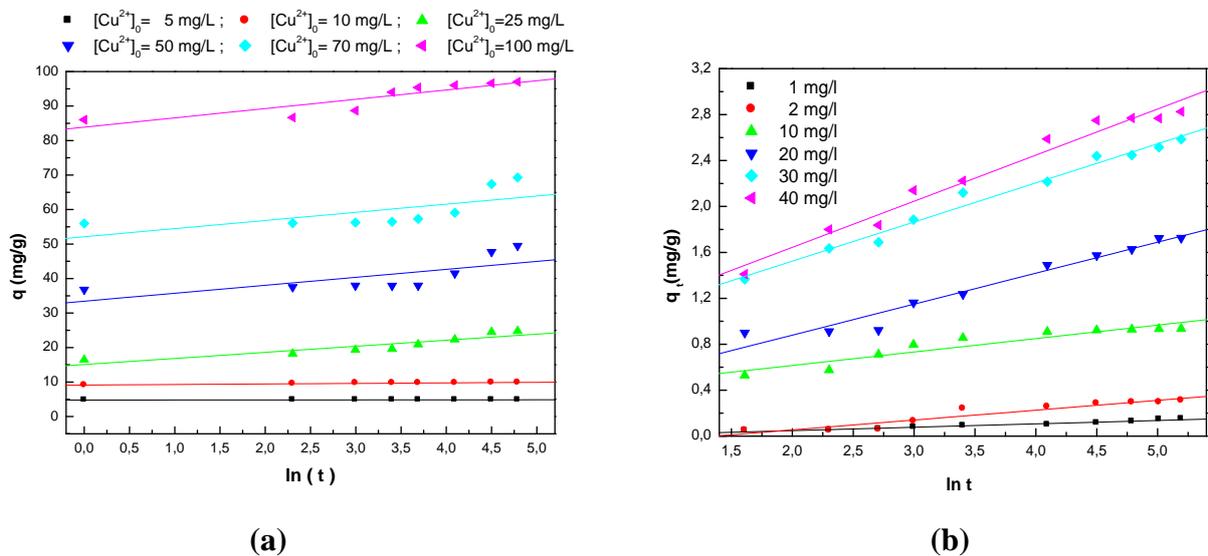


Figure VII.B.2.f Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du Cuivre (a) et du zinc (b) sur la bentonite activée thermiquement

➤ **Bleu de méthylène + Violet de Gentiane**

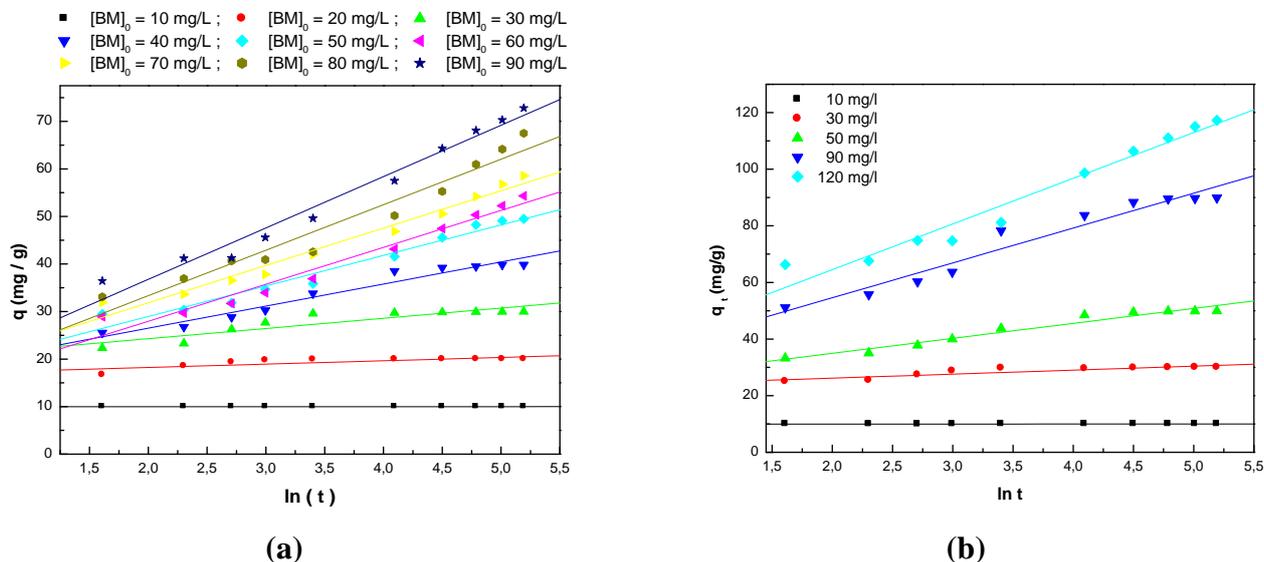


Figure VII.B.2.g Cinétique d'Elovich pour l'adsorption du BM (a) et du VG (b) sur la bentonite activée à l'acide

Les résultats issus de l'application des trois modèles cinétiques précédents à l'adsorption du Zinc et du violet de Gentiane sont regroupés dans les tableaux VII.B.6 et VII.B.7 respectivement.

Tableau VII.B.6 : Constantes cinétiques des modèles PFO, PSO et Elovich pour l'adsorption du Zinc sur la bentonite activée thermiquement.

C ₀ (mg/l)	q _{e, exp} (mg/g)	Cinétique du Pseudo-1 ^{er} ordre			Cinétique du pseudo-second ordre				Cinétique d'Elovich		
		k ₁ (min ⁻¹)	q _{e1, cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.min)	h (mg/g.min)	q _{e2, cal} (mg/g)	R ²	β (g/mg)	α (mg/g.min)	R ²
1	0.15	0.0185	0.1258	0.945	0.2562	6.72 × 10 ⁻³	0.1619	0.979	33.967	0.0202	0.958
2	0.31	0.0224	0.2625	0.930	0.0489	8.18 × 10 ⁻³	0.4088	0.907	11.672	0.0219	0.904
10	0.935	0.0400	0.4496	0.965	0.2255	0.2091	0.963	0.999	8.542	3.0422	0.885
20	1.726	0.0334	1.4214	0.846	0.0475	0.1576	1.8217	0.997	3.707	0.9513	0.957
30	2.585	0.0204	1.2874	0.922	0.0485	0.3414	2.6517	0.999	2.937	2.9370	0.982
40	2.852	0.0258	1.4423	0.921	0.0463	0.3976	2.9296	0.999	2.491	2.4915	0.972

Tableau VII.B.7 : Constantes cinétiques des modèles PFO, PSO et Elovich pour l'adsorption du Violet de gentiane sur la bentonite activée chimiquement.

C_0 (mg/l)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Cinétique du pseudo-1 ^{er} -ordre			Cinétique du Pseudo-second ordre			Cinétique d'Elovich		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^3$ (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R^2	β (g/mg)	α (mg/g.min)	R^2
10	9.993	0.028	0.093	0.214	2785	277.777	1	104.71	- 2.1 × 10 ⁷	0.436
30	29.993	0.039	5.592	0.858	26.30	24.026	0.999	0.708	10 ⁷	0.809
50	49.906	0.047	27.074	0.990	4.404	11.619	0.999	0.047	530.04	0.955
90	89.919	0.039	55.175	0.985	1.574	13.584	0.989	0.039	55.175	0.950
120	117.27	0.021	70.891	0.964	0.768	11.478	0.997	0.021	70.891	0.959

Puisque les facteurs de corrélation du modèle du pseudo second ordre sont presque égales à l'unité par rapport aux autres modèles testés, donc les données cinétiques de l'adsorption du Zinc et du violet de gentiane sont absolument décrites par une cinétique de deuxième ordre. Ceci suggère que ces processus d'adsorption peuvent être chimiques de nature.

➤ Temps de demi-vie

Le temps de demi-vie est l'une des caractéristiques cinétiques des processus réactionnels, il est défini comme étant le temps nécessaire pour la consommation de la moitié de la quantité initialement introduite. En adsorption, ce temps correspond à fixation sur la surface de la moitié de la concentration initiale en adsorbat

A partir de l'équation (VII.13) déjà mentionnée précédemment, on obtient pour t la relation suivante :

$$t = \frac{\left[\frac{q_t}{(q_{e2} - q_t)} \right]}{K_2 q_e} \quad (\text{VII.16})$$

Au temps de demi-vie du processus d'adsorption ; $t=t_{0.5}$, q_t est égale à $\frac{q_e}{2}$, par substitution dans l'équation (VII.16) il vient :

$$t_{0.5} = \frac{1}{K_2 q_e} \quad (\text{VII.17})$$

Le calcul de t_x a été appliqué seulement pour l'adsorption du violet sur la bentonite traitée par l'acide, Les valeurs de obtenues pour différentes concentrations initiales en VG, permettant d'assurer un avancement de x % du processus d'adsorption, sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau VII.B.8 : temps nécessaires pour atteindre certains avancements du processus d'adsorption

$[VG]_0 (mg/l)$	50	80	120
$t_{0.5} (min)$	3.5781	5.6615	8.5439
$t_{0.8} (min)$	14.3123	22.6461	34.1756

D'après ces résultats, on remarque que le temps nécessaire pour l'obtention d'un avancement bien défini augmente d'autant plus que la concentration initiale en colorant est importante, et la cinétique de décoloration sera donc ralentie. Pour la même concentration initiale on peut conclure que $t_{80\%} \approx 4 t_{50\%}$.

VII.B.4 Isothermes d'adsorption

Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

VII.B.4.1 Modèles des Isothermes d'adsorption

a) Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé [31]. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [32] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c.-à-d. il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;

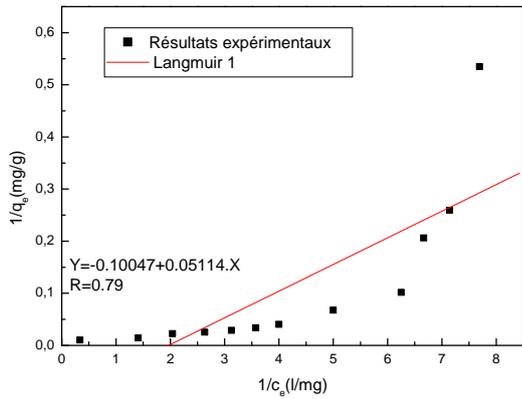
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [33] :

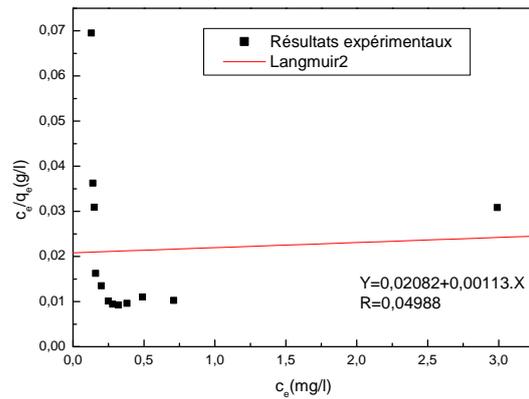
$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{VII.18})$$

Cinq formes linéaires (voir chapitre IV) de cette expression existent dans la littérature. Ces formes diffèrent dans la façon de calculer les constantes q_m et k . La représentation graphique de ces formes linéaires pour les différents systèmes étudiés sur toutes les gammes de concentrations nous a permis d'avoir les résultats suivants :

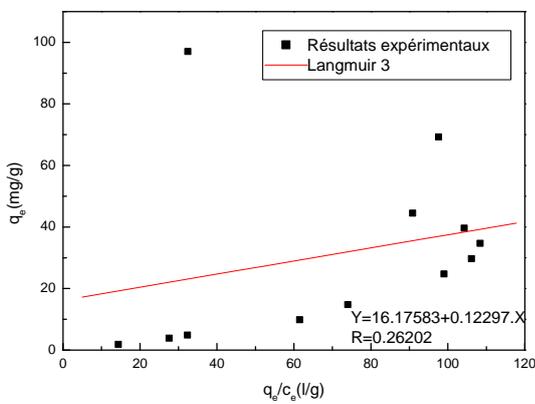
➤ **Cuivre – Argile d’Aïn Smara activée thermiquement**



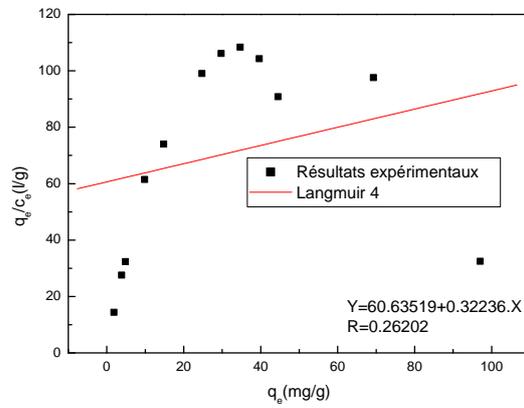
Langmuir 1



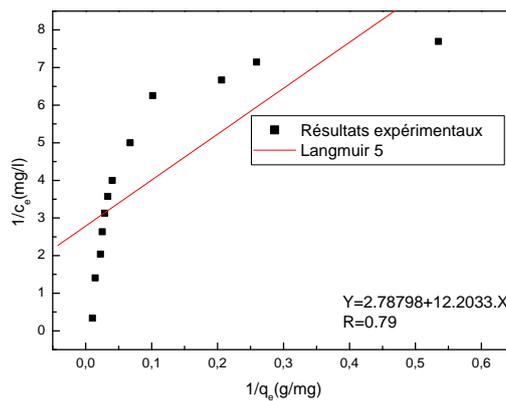
Langmuir 2



Langmuir 3



Langmuir 4



Langmuir 5

Figure VII.B.3.a Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de Langmuir appliqué à l’adsorption du Cuivre sur l’argile d’Aïn Smara activée thermiquement

➤ **Cuivre – Bentonite activée thermiquement**

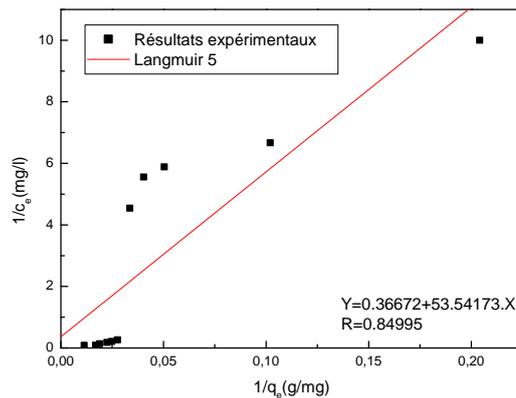
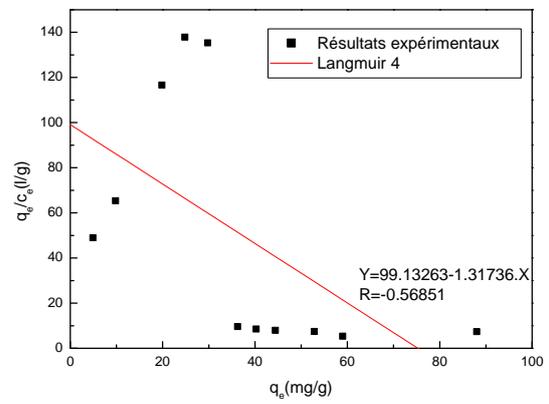
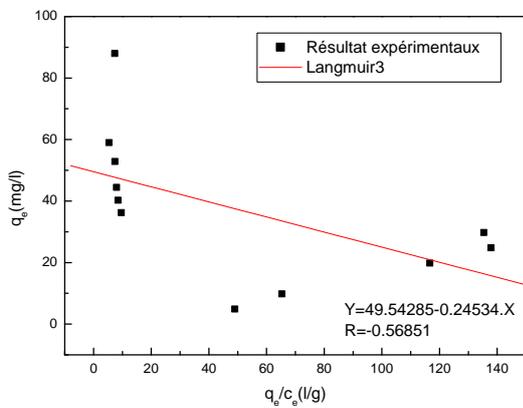
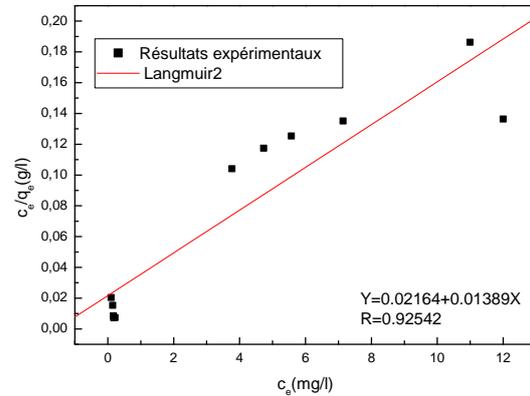
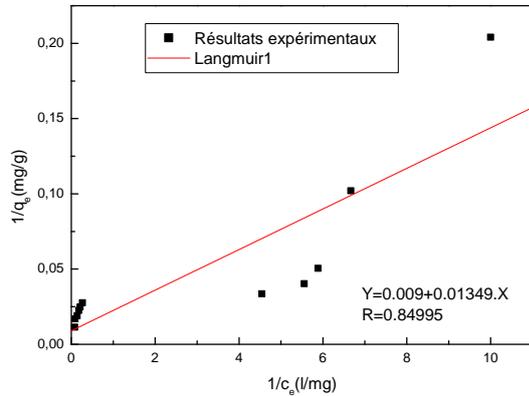
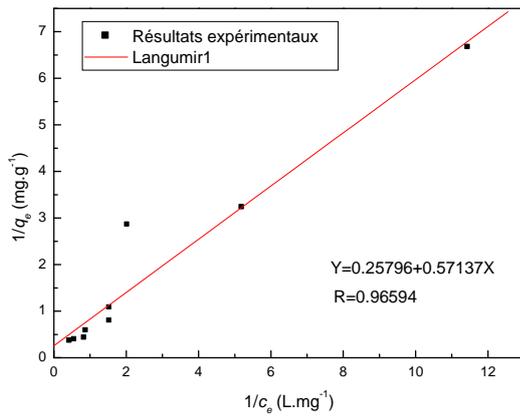
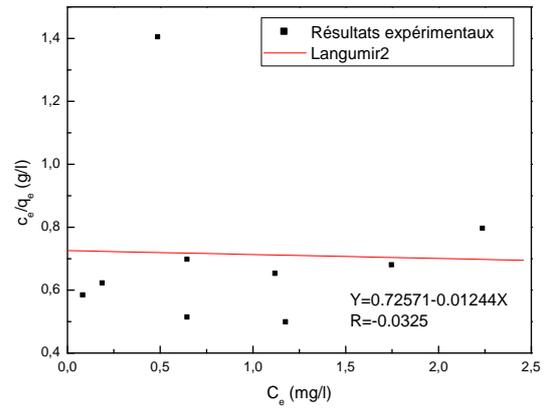


Figure VII.B.3.b Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de Langmuir appliqué à l'adsorption du Cuivre sur la bentonite activée thermiquement

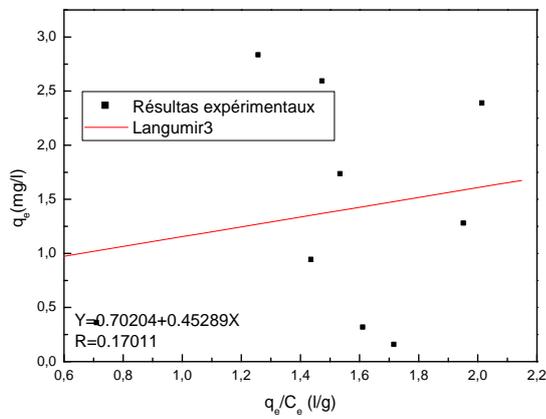
➤ **Zinc - bentonite activée thermiquement**



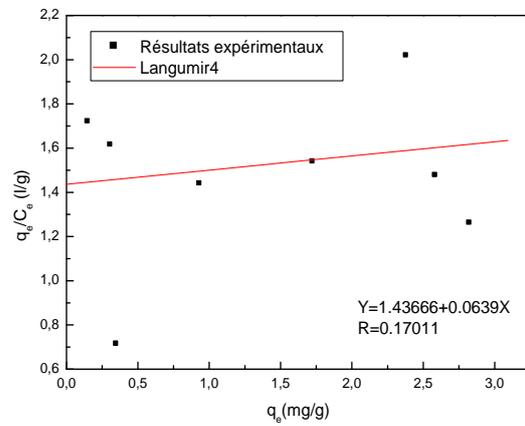
Langmuir 1



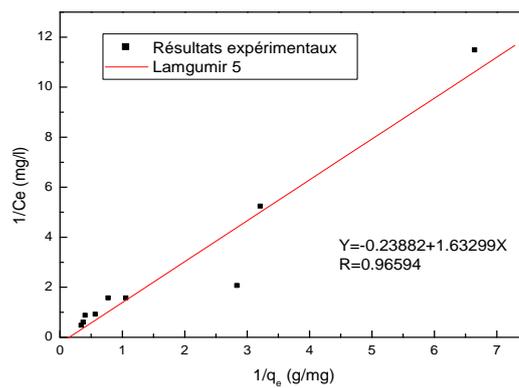
Langmuir 2



Langmuir 3



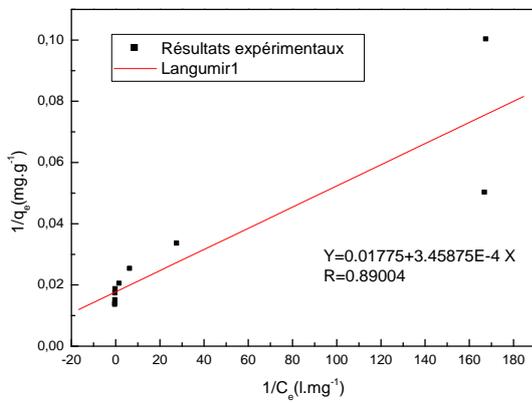
Langmuir 4



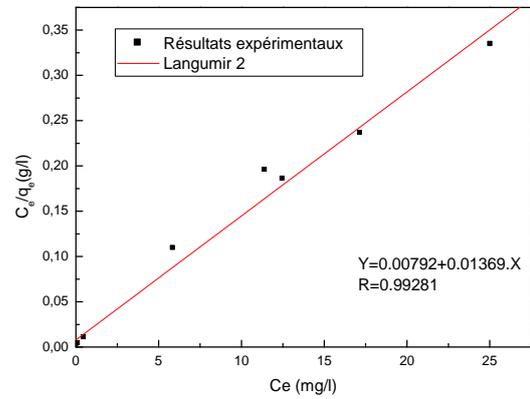
Langmuir 5

Figure VII.B.3.c Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de Langmuir appliqué à l'adsorption du Zinc sur la bentonite traitée thermiquement.

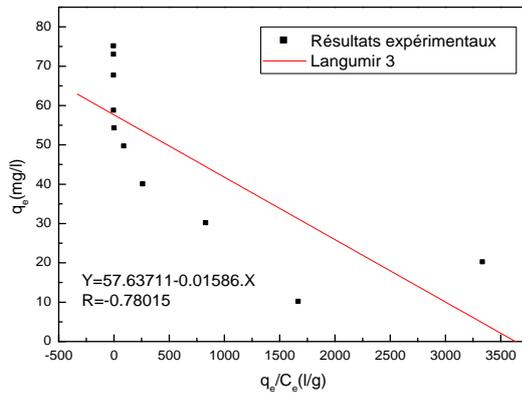
➤ **Bleu de méthylène - bentonite activée chimiquement**



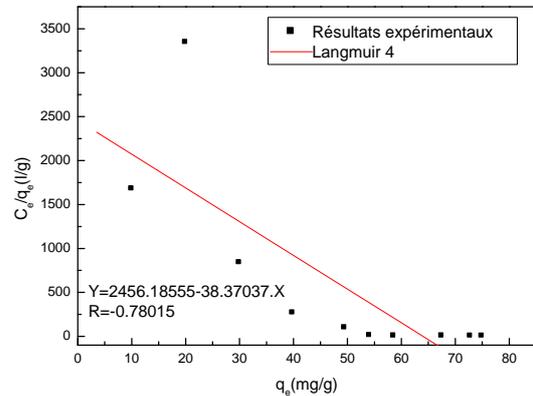
Langmuir 1



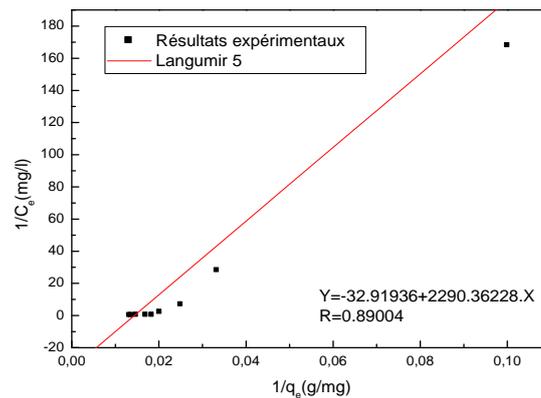
Langmuir 2



Langmuir 3



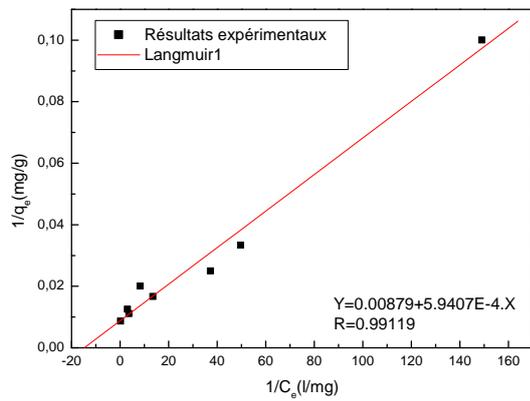
Langmuir 4



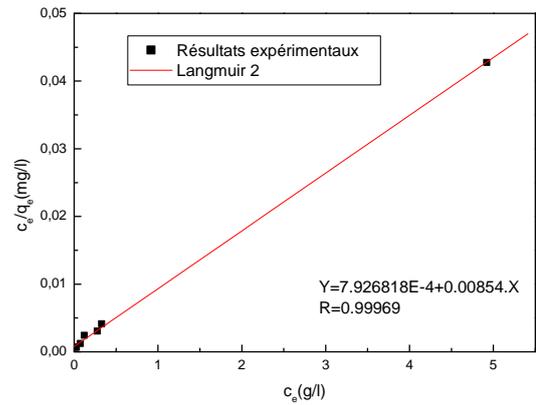
Langmuir 5

Figure VII.B.3.d Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de Langmuir appliqué pour l'adsorption du BM sur la bentonite traitée par l'acide

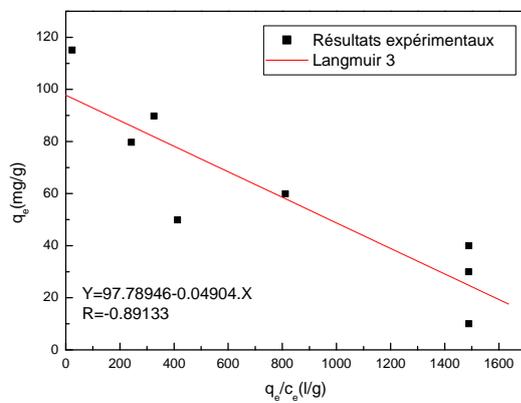
➤ Violet de Gentiane - bentonite activée chimiquement



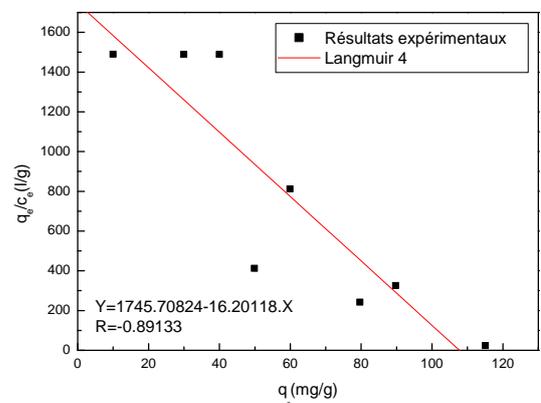
Langmuir 1



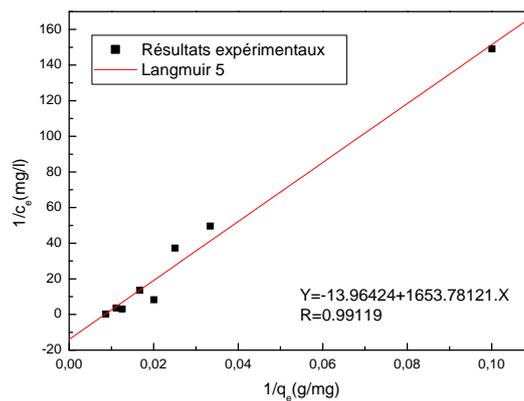
Langmuir 2



Langmuir 3



Langmuir 4



Langmuir 5

Figure VII.B.3.e Représentation graphique des différentes formes linéaires du modèle de Langmuir appliqué pour l'adsorption du VG sur la bentonite traitée par l'acide

Tableau VII.B.9 : Paramètres du modèle de Langmuir obtenus en utilisant ses différentes formes linéaires appliquées aux systèmes étudiés

Modèle	Forme linéaire	Système	Constantes		Facteur de Corrélation (R ²)
			q _{ma} (mg/g)	K _L (L/g)	
Langmuir (1)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$	Cu-ATT	99.532	1.965	0.624
		Cu- BTT	111.111	0.667	0.722
		Zn-BTT	3.877	0.451	0.933
		BM-BTA	56.338	51.319	0.792
		VG-BTA	113.766	14.796	0.892
Langmuir (2)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$	Cu-ATT	769.231	0.054	0.002
		Cu- BTT	71.994	0.642	0.856
		Zn-BTT	-80.386	-0.017	0.001
		BM-BTA	73.046	1.728	0.985
		VG-BTA	117.069	10.774	0.999
Langmuir (3)	$q_e = -\frac{1}{K_L} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_{\max}$	Cu-ATT	16.176	-8.132	0.069
		Cu- BTT	49.543	4.076	0.323
		Zn-BTT	0.702	-2.208	0.029
		BM-BTA	75.637	63.052	0.608
		VG-BTA	79.785	20.408	0.794
Langmuir (4)	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_{\max}$	Cu-ATT	-188.098	-0.322	0.069
		Cu- BTT	75.251	1.317	0.323
		Zn-BTT	22.483	-0.064	0.029
		BM-BTA	64.012	83.370	0.608
		VG-BTA	107.75	16.201	0.794
Langmuir (5)	$\frac{1}{C_e} = K_L \cdot q_{\max} \cdot \frac{1}{q_e} - K_L$	Cu-ATT	4.377	-2.788	0.624
		Cu- BTT	146.002	-0.037	0.722
		Zn-BTT	6.838	0.2388	0.933
		BM-BTA	69.575	32.919	0.792
		VG-BTA	118.429	13.964	0.982

D'après les résultats de ce tableau, on peut conclure que la deuxième forme linéaire du modèle de Langmuir est la plus appropriée pour la description des équilibres d'adsorption du Cuivre, du bleu de méthylène et du Violet de gentiane sur les bentonites traitées thermiquement et chimiquement respectivement. Tandis que l'adsorption du Cuivre par ATT est mieux décrite par la troisième forme linéaire malgré que le facteur de corrélation obtenu est relativement faible. Concernant l'équilibre d'adsorption du zinc sur la bentonite calcinée, ceci est bien représenté par les deux modèles de Langmuir 1 et 5. Afin de choisir entre ces deux formes linéaires et dans le but de trancher définitivement vis-à-vis de ces résultats, on va

procéder, dans les parties suivantes, à la détermination du modèle convenable en testant la forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir.

b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [34, 35] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{VII.19})$$

avec:

q_e : Quantité adsorbée par gramme de solide.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{VII.20})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

L'application des équations (VII.20), (VII.18) et (VII.19) aux données expérimentales des isothermes d'adsorption correspondantes aux différents systèmes étudiés nous a permis d'avoir les représentations graphiques suivantes :

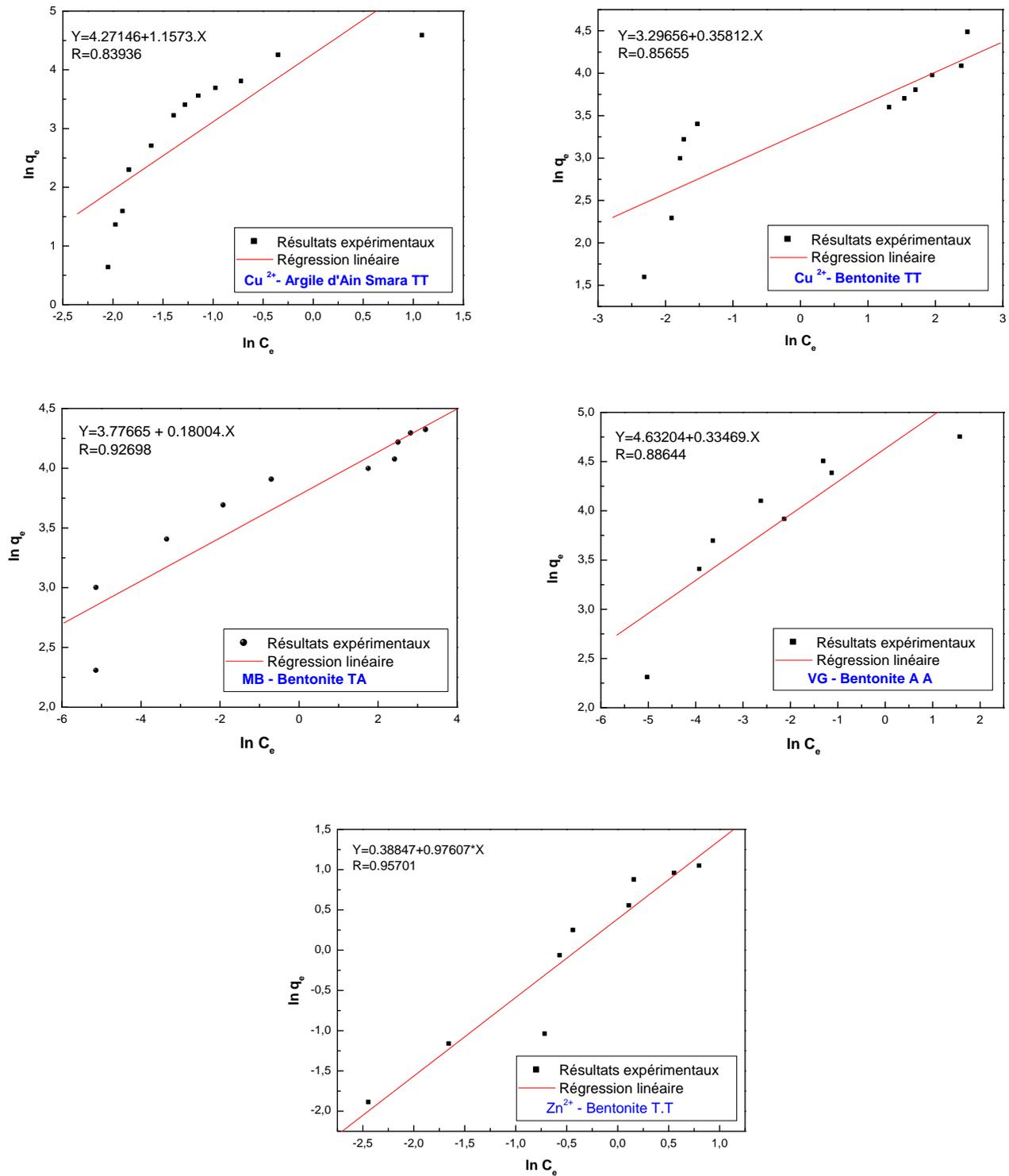


Figure VII.B.3.f Application de la forme linéaire du modèle de Freundlich aux différents systèmes étudiés

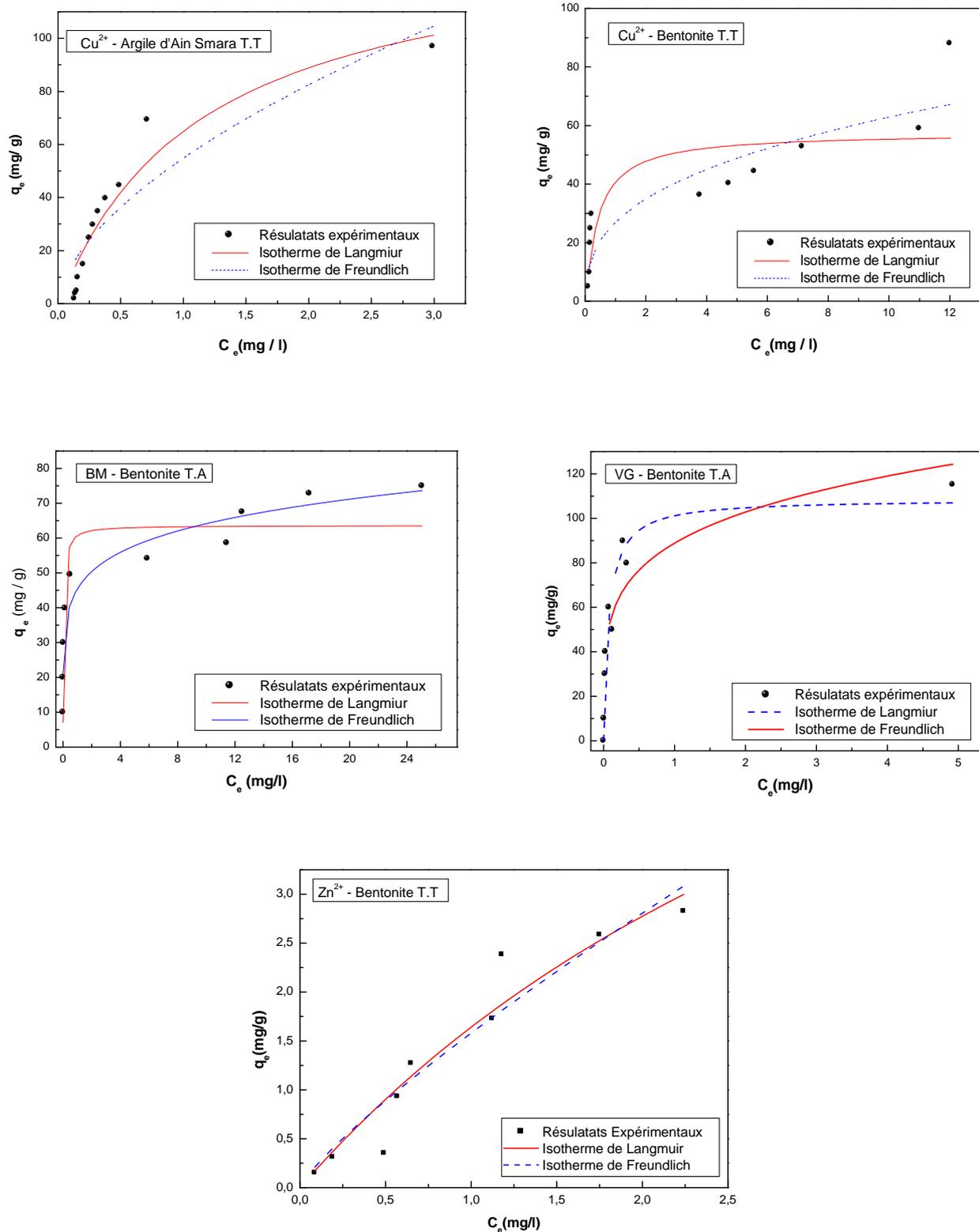


Figure VII.B.3.g Application des formes non linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich aux différents systèmes étudiés

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des différents paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir et de Freundlich

Tableau VII.B.10 : Comparaison entre la forme linéaire et la forme non linéaire des deux modèles de Langmuir et Freundlich.

Système	Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich	
	Forme linéaire	Forme non linéaire	Forme linéaire	Forme non linéaire
Cu^{2+} -ATT	$q_m = 99.532$	$q_m = 140.507$	$K_F = 71.636$	$K_F = 55.416$
	$K_L = 1.965$	$K_L = 0.878$	$n = 1.157$	$n = 1.701$
	$R^2 = 0.624$	$R^2 = 0.910$	$R^2 = 0.704$	$R^2 = 0.831$
Cu^{2+} -BTT	$q_m = 71.994$	$q_m = 57.879$	$K_F = 27.019$	$K_F = 27.546$
	$K_L = 0.642$	$K_L = 2.486$	$n = 2.792$	$n = 2.772$
	$R^2 = 0.56$	$R^2 = 0.686$	$R^2 = 0.773$	$R^2 = 0.818$
BM-BTA	$q_m = 73.046$	$q_m = 63.603$	$K_F = 43.669$	$K_F = 0.928$
	$K_L = 1.728$	$K_L = 20.945$	$n = 5.554$	$n = 6.669$
	$R^2 = 0.985$	$R^2 = 0.852$	$R^2 = 0.859$	$R^2 = 0.928$
VG-BTA	$q_m = 117.096$	$q_m = 108.565$	$K_F = 102.723$	$K_F = 88.819$
	$K_L = 10.774$	$K_L = 13.606$	$n = 2.988$	$n = 4.739$
	$R^2 = 0.999$	$R^2 = 0.941$	$R^2 = 0.786$	$R^2 = 0.841$
Zn^{2+} -BTT	$q_m = 6.838$	$q_m = 8.981$	$K_F = 1.474$	$K_F = 1.579$
	$K_L = 0.239$	$K_L = 0.223$	$n = 1.024$	$n = 1.206$
	$R^2 = 0.933$	$R^2 = 0.941$	$R^2 = 0.916$	$R^2 = 0.917$

Comme le montre le tableau ci-dessus, les isothermes d'adsorption des systèmes étudiés plaident toutes en faveur du modèle de Langmuir décrivant ainsi une adsorption en monocouche sur des surfaces homogènes, sauf pour l'adsorption du Cuivre sur la bentonite traitée thermiquement dont les données d'équilibre obéissent mieux au modèle de Freundlich, dans sa forme non linéaire, confirmant par conséquent la réalisation de l'adsorption de ce colorant en plusieurs couches et sur une surface hétérogène.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante sans dimension, communément appelée « facteur de séparation » (R_L) définie par Hall et al. [36] par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{VII.21})$$

Ce coefficient est généralement utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption, comme il le montre le tableau ci-dessous :

Tableau VII.B.11 : Signification des valeurs du facteur de séparation R_L

R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Unfavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable

Le calcul du facteur de séparation a été seulement fait pour le zinc. La figure ci-dessous montre la variation de ce paramètre en fonction de la concentration initiale en Zn^{2+} . Les valeurs de R_L obtenues sont comprises entre de 0.007-0.297, indiquant ainsi que cette adsorption est favorable. Aussi on remarque que plus C_0 augmente, R_L s'approche de zéro, l'adsorption devient donc plus favorable aux concentrations initiales élevées en zinc.

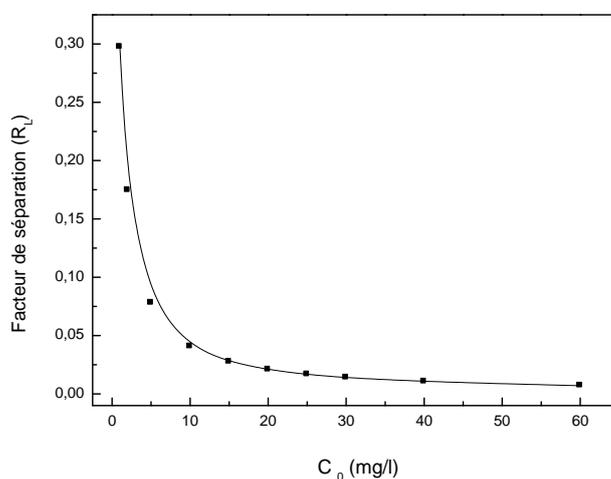


Figure VII.B.3.h Facteur de séparation de l'adsorption du zinc sur la bentonite traitée thermiquement.

Il faut aussi noter que l'adsorption du violet de gentiane sur la bentonite traitée à l'acide, des valeurs très proches de zéro ont été enregistrées ($0.0006 < R_L < 0.0073$), on peut

dire que cette adsorption peut être considérée comme étant irréversible montrant ainsi des fortes interactions adsorbat-adsorbant.

Le paramètre n du modèle de Freundlich qui est lié à l'intensité de l'adsorption, a été trouvé supérieur à l'unité (voir le tableau VII.B.10) indiquant encore une fois que l'adsorption de tous les polluants étudiés sur nos supports argileux est favorable ($1/n < 1$).

Il existe dans la littérature plusieurs d'autres modèles applicables pour l'étude des équilibres d'adsorption en phase aqueuse. Ces modèles peuvent être à deux, à trois, à quatre et même à cinq paramètres. Dans notre travail on s'est limité à l'étude des modèles de Langmuir et Freundlich qui sont les plus répandus. Ci-dessous, nous présenterons les résultats issus de l'utilisation de deux autres modèles à deux paramètres, modèle de Temkin et modèle de Dubinin-Raduskevich, pour les données d'équilibre d'adsorption du zinc.

c) Modèle de Temkin

Ce modèle prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface décroît linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. Pour cette isotherme, l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [37].

La fraction de recouvrement θ est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre C_e grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (J.mol^{-1}) et la constante de Temkin K_T . Le modèle de Temkin est donné par :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (\text{VII.22})$$

Avec : R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température absolue (en K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1})

K_T : Constante de Temkin (en L.mg^{-1})

L'équation de Temkin (1941) a été transposée à la phase liquide par Zarrouki (1990):

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{VII.23})$$

En traçant $q_e = f(\ln C_e)$, la pente conduit à $\frac{q_m RT}{\Delta Q}$ et l'ordonnée à l'origine à $\frac{q_m RT}{\Delta Q} \ln K_T$. La valeur de q_m que l'on va introduire dans le degré de recouvrement est déterminée à partir de l'équation de Langmuir [38].

d) Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R) (1947)

Le modèle empirique de Dubinin MM et Radushkevich LV (1947), a été conçu initialement pour décrire l'adsorption des fluides supercritiques sur des solides microporeux par un mécanisme de remplissage des pores [39]. Cette isotherme ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores (taux de recouvrement de la surface θ) [37]. Ce modèle peut être utilisé pour la description de l'adsorption sur des surfaces homogènes et hétérogènes [40]

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e = q_m^{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{VII.24})$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximale d'adsorption selon D-R (mg/g)

β : Constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption ($\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$).

ε : potentiel de Polanyi donné par la relation suivante : $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

L'équation (VII.4) peut être représentée sous sa forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m^{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{VII.25})$$

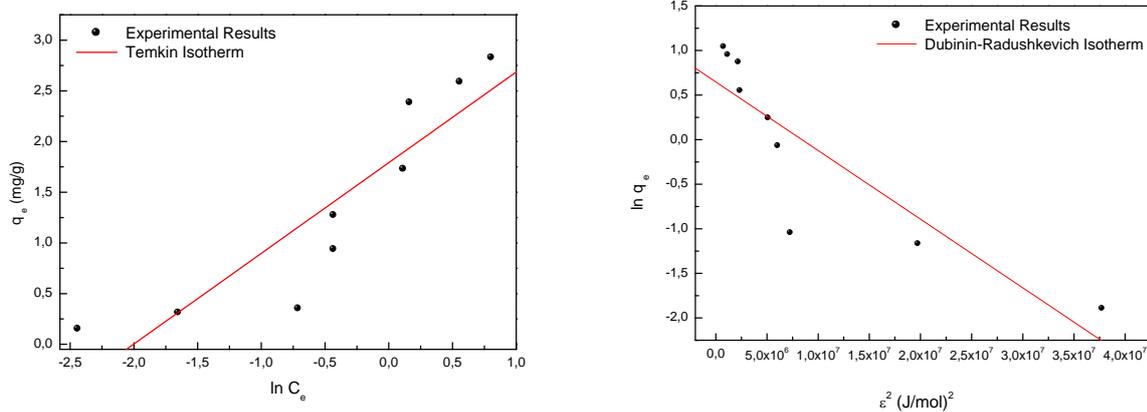
En portant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 on obtient une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln q_m^{DR}$.

L'expression de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) est : $E = \frac{2}{\sqrt{2\beta}}$

E est indépendante de la température, elle dépend de la nature du couple adsorbat-adsorbant. Elle est utilisée pour estimer le type d'adsorption, si la valeur de E est entre 8-16 kJ/mol, le

processus d'adsorption est une chimisorption et si $E < 8$ kJ/mol, il s'agit d'une physisorption [41].

Pour notre étude, on a choisi d'appliquer les modèles de Temkin et de Dubinin-Raduskevich à l'adsorption du Zinc sur la bentonite traitée thermiquement. Les représentations graphiques trouvées sont les suivantes :



Figures VII.B.3.i Modèle de Temkin et Dubinin-Raduskevich pour l'adsorption du Zinc sur la bentonite traitée thermiquement.

Les résultats issus de l'application des différents modèles décrits précédemment aux données d'équilibre de l'adsorption du zinc sur la bentonite sont regroupés dans le tableau suivant

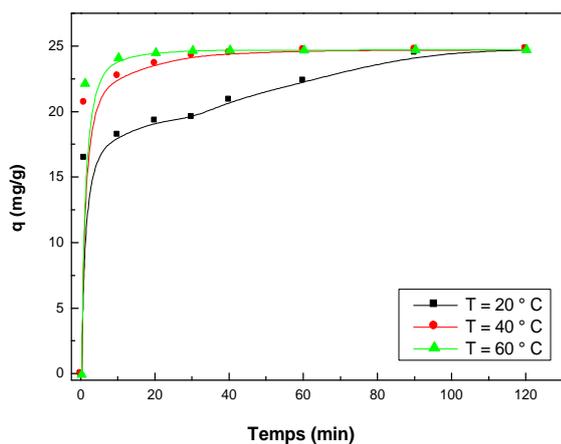
Tableau VII.B.12 Constantes des isothermes d'adsorption du zinc sur la bentonite.

Isotherme	Paramètre
Langmuir	
q_m (mg/g)	8.981
K_L (L/mg)	0.223
R^2	0.941
Freundlich	
K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	1.579
n	1.206
R^2	0.916
Temkin	
A (L/g)	7.444
B	0.899
R^2	0.826
Dubnin-Raduchkivich	
q_m (mol/g)	1.911
E (kJ/mol)	2.548
R^2	0.771

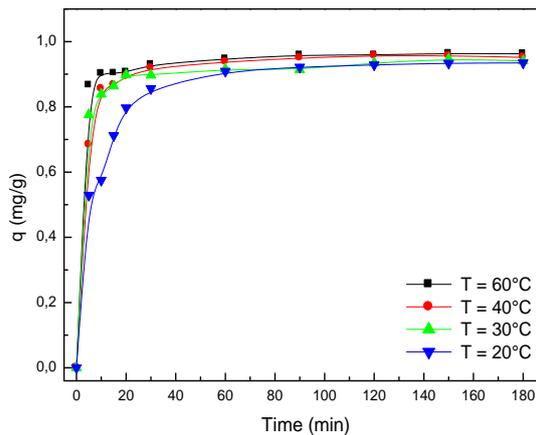
En comparant les facteurs de corrélation des différents modèles testés, il est clair que ces données d'équilibres suivent mieux le modèle de Langmuir décrivant ainsi une adsorption monomoléculaire. La valeur de E confirme bien qu'il s'agit d'une adsorption physique, qui est en concordance avec la constatation faite dans l'étude thermodynamique.

VII.B.5 Etude thermodynamique

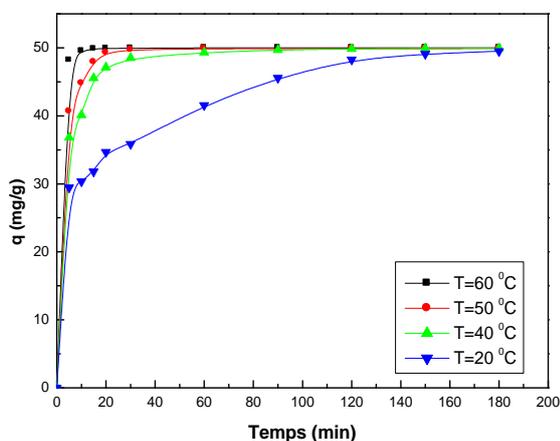
Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exo ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Dans le but de réaliser une étude thermodynamique de l'adsorption des différents polluants testés dans ce travail, il est indispensable d'examiner l'effet de la température sur l'efficacité du processus en faisant varier la température tout en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont les suivants :



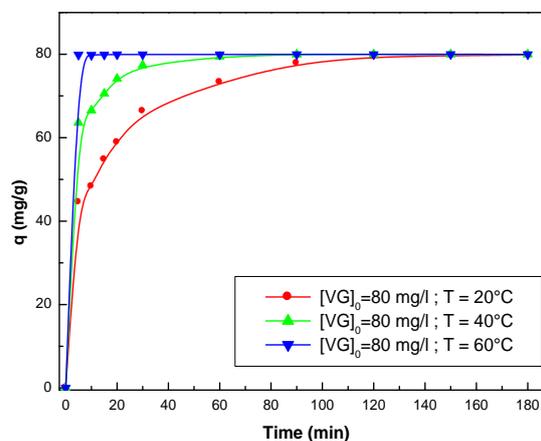
(a)



(b)



(c)



(d)

VII.B.4.a Effet de la température sur l'élimination du:

- (a) : Cu^{2+} sur l'argile d'Aïn Smara calcinée ; (b) : Zn^{2+} sur la bentonite calcinée
 (c) : BM sur la bentonite traitée à l'acide ; (d) : VG sur la bentonite traitée à l'acide

Comme le montre les figures ci-dessous, l'effet de la température a été évalué pour tous les adsorbants en procédant à des températures allant de 20 jusqu'à 50°C. D'après ces résultats nous constatons qu'une élévation de la température conduit à une augmentation moyennement considérable de la capacité de rétention surtout au début du processus d'adsorption. L'effet de la température devient moins prononcé une fois l'équilibre est atteint, et les courbes deviennent presque superposées.

L'amélioration de la rétention par augmentation de la température peut être expliquée, d'une part, par le fait que cette température fournit de l'énergie pour les particules ioniques qui leur

permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec le support étudié jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle la température devient inefficace « état de saturation ».

D'autre part, la température augmente la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules des matériaux adsorbants tout en diminuant la viscosité de la solution.

L'étude de l'effet de la température va nous permettre donc d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que : ΔH , ΔG et ΔS relatifs au processus d'adsorption des ions métalliques et des colorants sur les différents matériaux argileux considérés dans ce travail.

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs Helmholtz [42] :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{VII.26})$$

Sachant que : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{VII.27})$

Il vient : $\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{VII.28})$

Avec : $K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{VII.29})$

tel que :

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorption;

ΔG : Variation de l'enthalpie libre (J. mole⁻¹) ;

ΔH : Variation de l'enthalpie (J. mole⁻¹) ;

ΔS : Variation de l'entropie (J.mole⁻¹.K⁻¹) ;

T : Température absolue (K) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.l⁻¹) ;

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.l⁻¹) ;

R : constante des gaz parfaits (J .mole⁻¹ K⁻¹).

Les valeurs des constantes de distribution pour chaque système ont été initialement calculées. Par la suite les différents paramètres thermodynamiques : l'enthalpie et l'entropie d'adsorption des colorants et des cations métalliques sur les matériaux argileux testés ont été

déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu (exprimée en degré kelvin). Les courbes obtenues sont les suivantes :

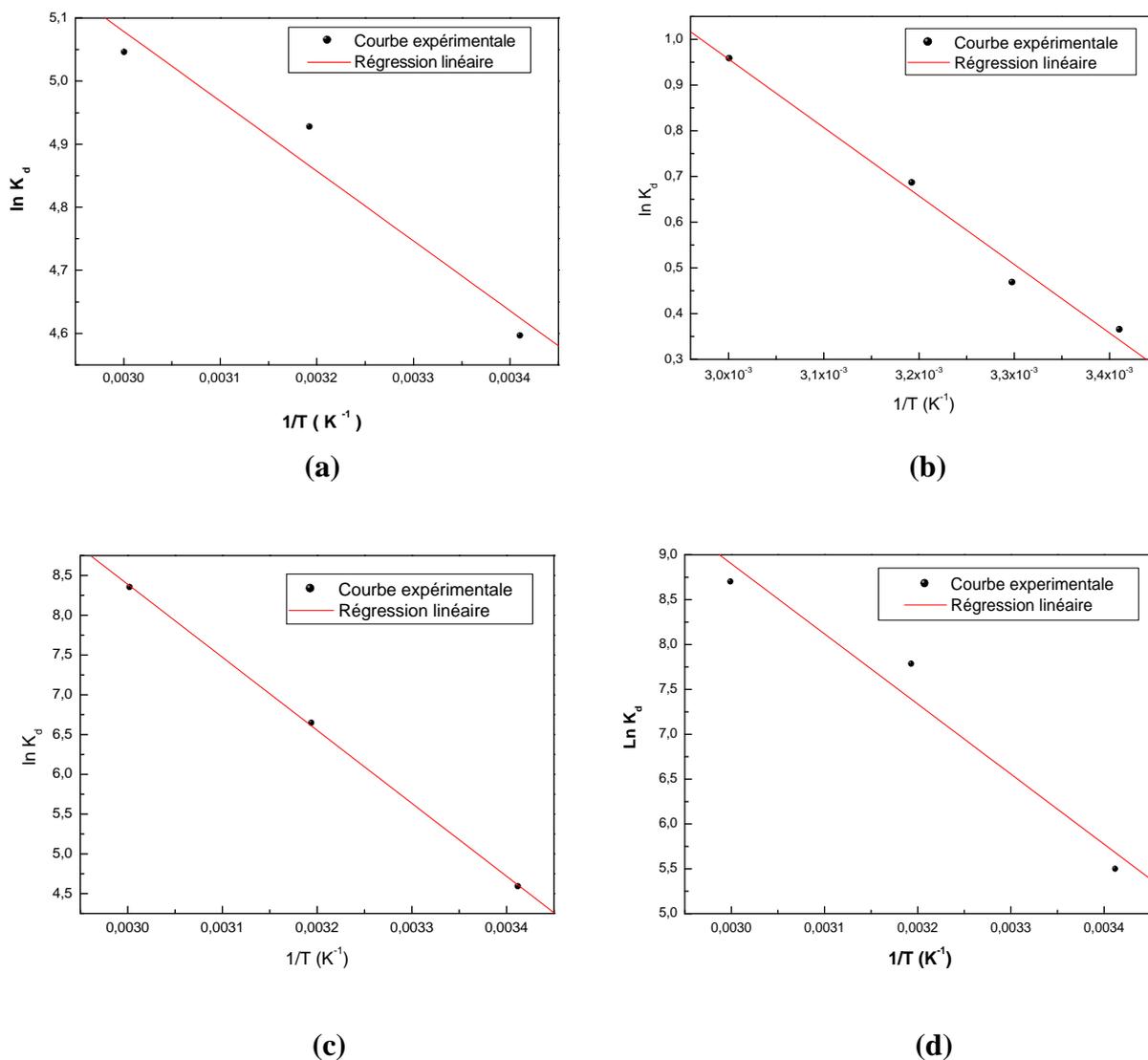


Figure VII.B.4.b variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

(a) : Cu^{2+} sur l'argile d'Aïn Smara calcinée ; (b) : Zn^{2+} sur la bentonite calcinée
 (c) : BM sur la bentonite traitée à l'acide ; (d) : VG sur la bentonite traitée à l'acide

Les différentes valeurs des grandeurs thermodynamiques calculées et obtenues pour chacun des couples étudiés sont regroupées dans le tableau ci dessous :

Tableau VII.B.13 : Paramètres thermodynamiques pour chaque système adsorbat-adsorbant.

Système	Température (°C)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Cu ²⁺ – Argile de Aïn Smara calcinée	20	-11.5136	1.9478	0.0459
	40	-12.4320		
	60	-13.3504		
Zn ²⁺ – Bentonite calcinée	20	-0.8309	12.4494	0.0453
	30	-1.2839		
	40	-1.7369		
	60	-2.6430		
BM – Bentonite traitée à l'acide	20	-19.7223	67.3127	0.2897
	40	-21.0686		
	60	-22.4148		
VG – Bentonite traitée à l'acide	20	- 13,3731	64,956	0,2688
	40	- 20,2346		
	60	-24,0646		

Les valeurs positives de ΔH confirment que l'adsorption des différents polluants étudiés sur les argiles est un processus endothermique, cette adsorption est fortement physique pour l'élimination du cuivre par l'argile d'Aïn Smara aussi, il s'agit aussi d'une physisorption, pour le système Zn²⁺-bentonite traitée thermiquement, concernant l'adsorption des colorants sur la bentonite chimiquement traitée, le processus tend beaucoup plus à être chimique que physique (≈ 80 kJ mole⁻¹) impliquant ainsi des forces plus importantes d'interactions [43, 44]. Ceci suggère que la rétention de BM et VG est imputable en majeure partie à une chimisorption.

Les valeurs positives trouvées pour la variation d'entropie ΔS montrent clairement que ces adsorptions sont suivies d'une augmentation du désordre du milieu. Le terme entropique nous laisse supposer la réalisation de plusieurs modifications dans la structure de l'adsorbant et dans l'arrangement des molécules d'adsorbat au cours de l'adsorption.

De même les valeurs négatives des enthalpies libres ΔG regroupées dans le tableau précédent pour tous les systèmes étudiés, montrent que les processus d'adsorption des

colorants (ou des ions métalliques) sur les argiles sont des processus spontanés, thermodynamiquement possibles. Plus la température augmente plus le degré de spontanéité devient de plus en plus important.

VII.B.6 Etude de l'effet de la force ionique

Il est connu que les eaux naturelles et usées contiennent des ions organiques et inorganiques à des concentrations variables. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogencarbonates...etc.

Afin d'évaluer l'influence de la présence de ces ions dans le milieu sur le processus de rétention du zinc et du colorant (violet de gentiane) sur la bentonite, une série d'expériences a été menée en utilisant des solutions de Chlorure de Sodium à différentes concentrations (1M, 10^{-1} M et 10^{-3} M) pour le colorant et une solution de nitrate de potassium (KNO_3 : 0.1 M) pour le zinc, qui ont été mélangées et mises en agitation, par la suite, aux solutions du VG et du Zn pour une durée réactionnelle de trois heures de temps. En parallèle un essai référentiel, en absence de sel, pour les deux éléments a été réalisé. Il convient de mentionner que l'ajout du sel dans le milieu n'a pas influencé la longueur d'onde maximale du Violet de Gentiane. Le spectre a subi une très légère variation qui est négligeable dans l'ensemble. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes :

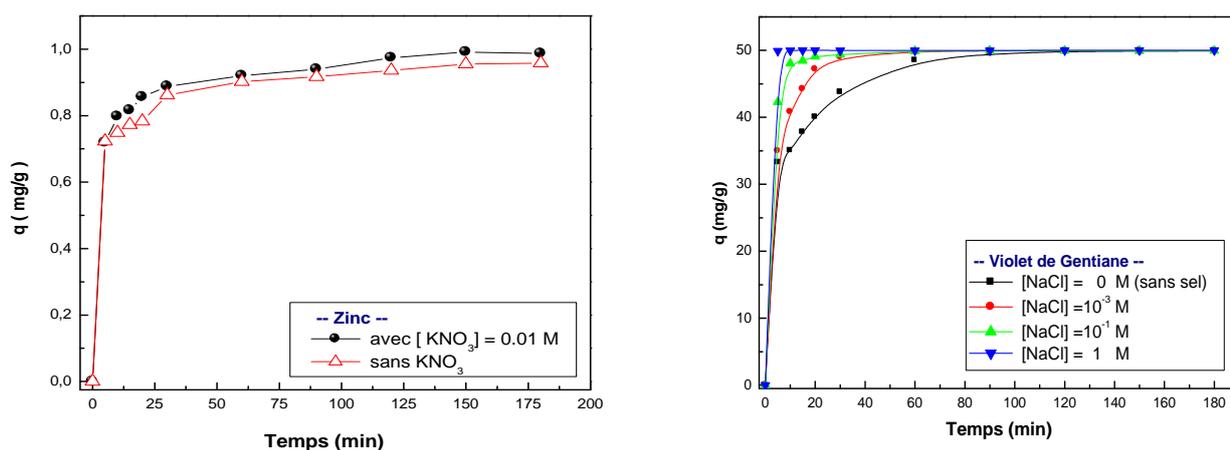


Figure VII.B.5.a Effet de la force ionique sur la rétention du zinc et du Violet de gentiane par la bentonite traitée thermiquement et activée à l'acide respectivement, Conditions : $r = 1\text{g/l}$, $v = 500 \text{ tr/min}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

D'après la figure VII.B.5.a, nous remarquons que la capacité d'adsorption du zinc et du violet de gentiane par les supports utilisés augmente proportionnellement avec la concentration du NaCl et du KNO₃ présents en solution. Le processus d'adsorption devient, par conséquent, de plus en plus rapide en présence de sel.

Pour interpréter ces résultats nous pouvons faire appel à la théorie de la double couche diffuse (connue sous le nom de théorie de Gouy-Chapman) [45], cette dernière prévoit que l'épaisseur de cette couche serait faible avec la force ionique (due à l'ajout de sel dans le milieu), ce qui diminue les forces de répulsions et facilite par conséquent le rapprochement des molécules d'adsorbat (colorant ou cation métallique) vers la particule solide chargée négativement. Toutefois, l'addition de l'électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en favorisant sa contraction. De tout ça, il en résulte une augmentation de la quantité adsorbée du Violet de Gentiane (et Zinc). Toutes ces constatations confirment bien que les forces électrostatiques jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.

Des résultats semblables ont été trouvés par Al-Degs et *al.* [46], ces derniers ont montré dans leur travail que l'augmentation de la capacité d'adsorption peut être attribuée à l'agrégation des molécules du colorant qui se trouve favorisés par l'ajout de sel. Ceci confirme que l'attachement de ces molécules est essentiellement contrôlé par des forces électrostatiques. Une autre explication du phénomène observé peut être liée à la diminution de la solubilité en présence de sel ce qui implique une amélioration dans le taux d'élimination de l'élément considéré.

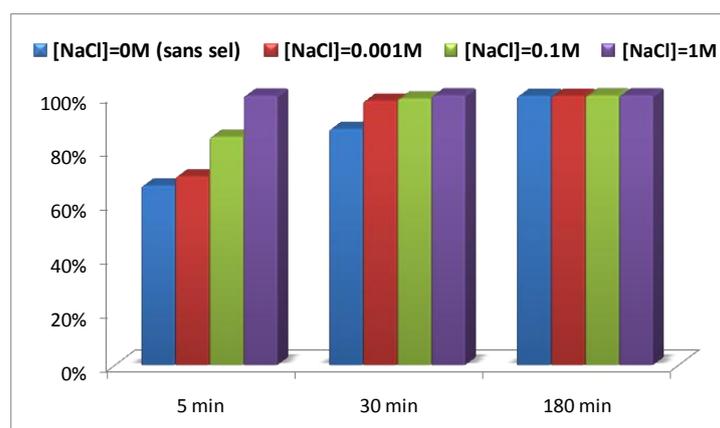


Figure VII.B.5.b Effet de sel (NaCl) sur le % de décoloration du Violet de gentiane par la Bentonite activée, Conditions : $C_0=50$ mg/l , $r = 1$ g/l , $v= 500$ tr/min, $T =20 \pm 2^\circ\text{C}$

La figure ci dessus représente la variation du pourcentage d'élimination du colorant par la bentonite acidifiée pour différentes valeurs du temps d'agitation. De ces représentations graphiques, il est remarquable que l'effet de la force ionique soit beaucoup plus prononcé au début du processus d'adsorption. Pour $t=5$ min le pourcentage de décoloration du Violet de Gentiane a augmenté de 69.9% à 99.8% pour une concentration en NaCl allant de 10^{-3} M à 1M respectivement.

Aux environs de l'équilibre l'effet de la force ionique devient négligeable. En effet, on remarque après 30 min de contact que le rendement atteint presque 100%. Une élimination de la quasi-totalité du colorant a été obtenue. L'adsorption des ions métalliques et des colorants est donc très sensible aux variations de la force ionique.

VII.B.7 Etude de la Sélectivité

Les eaux usées industrielles contiennent généralement plusieurs types de polluants de différentes natures (organique, métallique et colorée). Or, la plupart des études relatives à l'adsorption ont été effectuées sur des solutions synthétiques à un seul constituant. Afin de nous rapprocher de la composition d'effluents réels et de quantifier la compétition d'adsorption entre différents éléments de même nature, nous avons choisi d'étudier le comportement et l'affinité de nos matériaux argileux vis-à-vis des métaux lourds étudiés séparément et mélangés.

➤ compétition des métaux lourds

Le Cd, le Cu et le Zn sont les métaux lourds les plus souvent présents dans les lixiviats. L'adsorption sur des supports naturels argileux représente une alternative peu onéreuse et susceptible de se substituer aux autres méthodes de traitement de la pollution par les métaux lourds.

Afin de réaliser cette étude, nous avons préparé des solutions de Zn, Cd, et Cu de même concentrations, ensuite on a fait deux essais, dans le premier chaque métal a été étudié séparément afin de déterminer sa propre capacité de rétention, tandis que dans le deuxième les trois solutions des cations métalliques coexistent dans le même mélange. Les expériences d'adsorption ont été réalisés, par la suite, en batch selon la procédure expérimentale décrite précédemment. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes :

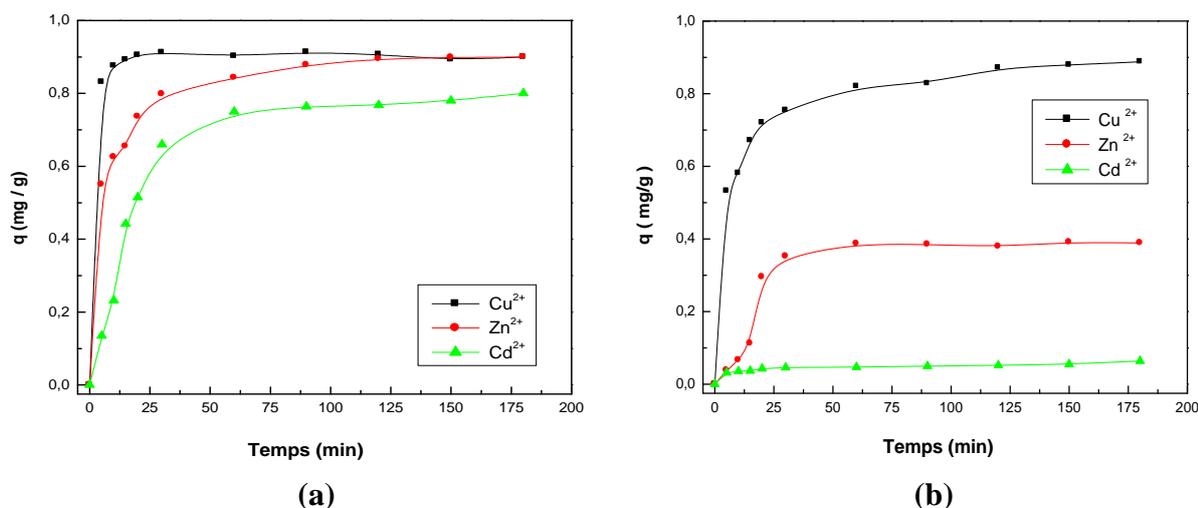


Figure VII.B.6.a Affinité de la bentonite activée thermiquement vis-à-vis des métaux lourds étudiés individuellement (a) et mélangés (b), Conditions : $[Zn^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $v = 200 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 4.5$, $[KNO_3] = 0.01M$, $T = 20 \pm 2^\circ C$.

Les figures ci dessus, montrent le comportement du cuivre, zinc et cadmium en système mono et multi-composé vis-à-vis de la bentonite. Les cinétiques d'adsorption obtenues pour ces trois cations présentent des allures presque similaires, mais avec des degrés de différence, caractérisées par une étape très rapide dès les premières minutes de contact suivie par une autre lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

Les métaux considérés n'ont pas été retenus avec la même intensité. La vitesse avec laquelle le cuivre a été adsorbé est plus importante que celles des deux autres métaux.

Que ce soit seul (individuellement étudié en système monocomposé simple) ou mélangé avec d'autres cations métalliques, le cuivre a montré une meilleure adsorbabilité, vis-à-vis de la bentonite traitée thermiquement, par rapport au cadmium et au zinc. C'est le cation le mieux adsorbé.

Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence des deux autres métaux (Cd et Zn) en système ternaire semble gêner l'adsorption du cuivre sur le même support adsorbant.

Pour mieux visualiser les différences d'adsorbabilités observées auparavant, les taux d'élimination de ces trois métaux ont été représentés dans les histogrammes de la figure suivante :

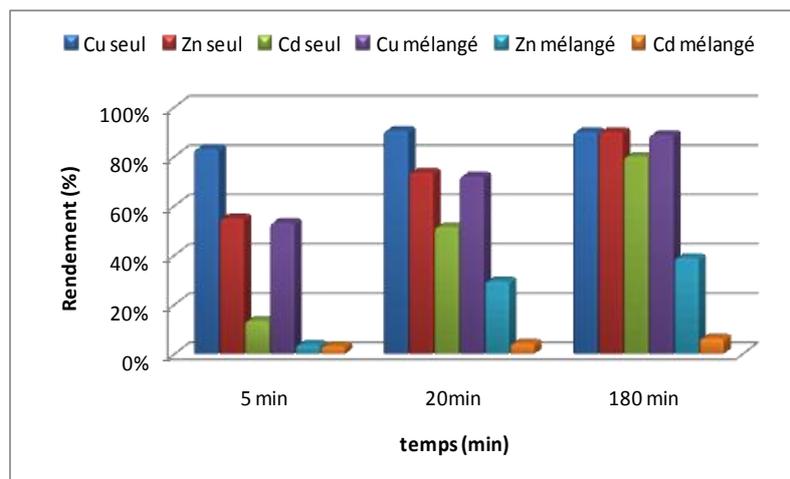


Figure VII.B.6.b Comparaison des taux d'élimination du Cuivre, Zinc et Cadmium par adsorption sur la bentonite activée thermiquement pour certains temps de contact

D'après cette figure, on constate également, que l'adsorption des trois métaux étudiés séparément, montre qu'au bout de 20 min les taux d'élimination du cuivre, zinc et cadmium enregistrés sont respectivement: 90.5, 73.6 et 51.5%, ces derniers diminuent considérablement pour atteindre 72% (Cu^{2+}), 29.5% (Zn^{2+}) et 4.3 % (Cd^{2+}) lorsque les trois métaux sont présents simultanément dans le même mélange lors de l'étude de l'adsorption multi-composé. Les diminutions observées sont due au développement d'une certaine compétition entre les métaux considérés du fait qu'ils se partagent les mêmes sites d'adsorption disponibles sur la surface de l'argile utilisée. Cette remarque est valable à n'importe quel moment de la cinétique d'adsorption.

Il faut aussi noter que la bentonite traitée thermiquement utilisée dans cette partie du travail présente une affinité vis-à-vis du cuivre. L'adsorption des métaux étudiés par la bentonite a lieu dans l'ordre d'affinité suivant : $\text{Cu (II)} > \text{Cd (II)} > \text{Zn (II)}$. Seul ou mélangé, le cuivre est préférentiellement adsorbé par la bentonite. Ce qui confirme le caractère sélectif du processus d'adsorption.

Afin d'expliquer cet ordre d'affinité, nous avons essayé d'avoir des paramètres propres aux métaux qui interviennent dans leur aptitude à se fixer sur les matériaux argileux et qui sont représentés dans le tableau VII.B.14 :

Tableau VII.B.14 : Paramètres physico-chimiques des trois métaux étudiés [47, 48].

Métal	Cd (II)	Cu (II)	Zn (II)
Masse atomique (g/mol)	112.41	63.54	65.38
Rayon ionique (Å)	0.97	0.72	0.74
Charge	2	2	2
Electronégativité	1.7	1.9	1.6
Densité de charge (Å ⁻¹)	2.1	2.7	2.8

D'après A. Shahild. et *al.* [49], les interactions entre cations inorganiques et surfaces argileuses dépendent de quatre facteurs : (i) le rayon des cations non hydratés, (ii) la charge des cations, (iii) leur énergie d'hydratation, (iv) les interactions spécifiques.

Plus les deux premiers paramètres sont élevés et plus le troisième est faible, plus les interactions sont fortes. Ces trois premiers facteurs sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée.

Le quatrième est plus caractéristique d'interactions spécifiques entre un cation et une argile donnée.

➤ Le rayon ionique

Plus la charge du cation est grande, et plus l'affinité est forte. A charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé. En effet, son rayon hydraté est celui d'autant plus petit du fait que le cation attire à lui les molécules d'eau puissamment et avec plus d'intensité [50]. D'après les valeurs des rayons ioniques représentées dans le tableau VII, l'ordre d'affinité de la bentonite est les suivants: Cd (0.97Å) > Zn (0,74 Å) > Cu (0.72 Å) chose qui n'est pas en accord avec nos résultats.

➤ La densité de charge

La densité de charge, qui est égale au rapport (charge du cation) / (rayon ionique), est un paramètre important pour comparer les possibilités que possèdent les ions métalliques à se fixer sur des supports. En effet, ce paramètre représente la force d'attraction des molécules d'eau pour le cation : un rapport élevé, reflet d'une force d'attraction importante, indique que

le métal impliqué reste plutôt sous forme solvatée. Dans ce cas, les possibilités d'adsorption sont plus faibles par rapport à un métal dont le rapport serait inférieur.

En comparant les valeurs de la densité de charge des trois métaux, le cadmium serait plus sélectif que le zinc et le cuivre vis-à-vis de la bentonite or ce classement est différent de celui obtenu expérimentalement. Les résultats trouvés semblent donc contredire cette hypothèse.

➤ **La masse atomique**

L'affinité montrée par la bentonite pour le cuivre peut être aussi expliquée par la l'effet de la masse atomique de l'élément considéré qui est dans l'ordre suivant :



Plus le métal est lourd plus sa mobilité est difficile, sa diffusion est automatiquement lente. Ainsi d'après ces données, l'adsorption sur la bentonite doit être sélective pour le cuivre, le zinc et enfin pour le cadmium. Cette constatation est en bonne concordance avec celle déjà évoquée lorsque les métaux testés sont pris individuellement et mélangés, l'ordre trouvé auparavant a été donc vérifié.

➤ **La solubilité**

Un autre paramètre peut être pris en considération pour expliquer la sélectivité des métaux qui est la solubilité. D'après la règle de Lundelius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [51].

La solubilité des sels hydratés utilisés dans la préparation des solutions métalliques est dans l'ordre suivant :

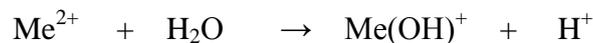


Par conséquent c'est le cuivre qui est le mieux adsorbé, et l'ordre d'affinité est : $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$, ceci est en concordance avec le résultat trouvé.

➤ **L'hydrolyse du métal**

Selon A. R. A. Usman [48], l'hydrolyse du métal entre aussi en jeu. Plus la constante d'hydrolyse est grande plus la réaction est facile dans le sens de formation des complexes qui se présentent plus avantageux que les cations libres lors de leur fixation sur la surface du

solide. Ci-dessous les valeurs des pka des trois métaux considérés, qui correspondent à la réaction suivante :



$$\text{Pka (Cu)} : 8.0 < \text{Pka (Zn)} : 9.0 < \text{Pka (Cd)} : 10.1$$

Ce classement des pka nous permet d'avoir un ordre des affinités compatible à celui obtenu expérimentalement.

D'autre part, la forte affinité de la bentonite pour le Cuivre peut probablement être due à l'existence d'un plus grand nombre important de sites actifs avec une grande spécificité pour le Cu.

D'une manière générale on peut conclure que les métaux lourds présents dans les eaux usées tels que le zinc, le cadmium et le cuivre et autres peuvent exercer entre eux une action compétitive, et que la compétition joue en faveur de l'élément qui possède la meilleure affinité pour l'argile.

VII.B.8 Etude comparative avec d'autres adsorbants

A titre de comparaison du point de vue efficacité, nous avons considéré d'autres matériaux adsorbants de natures différentes (bentonite naturelle, kaolin, sable, gel de silice et charbon actif industriel). Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des conditions opératoires identiques. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

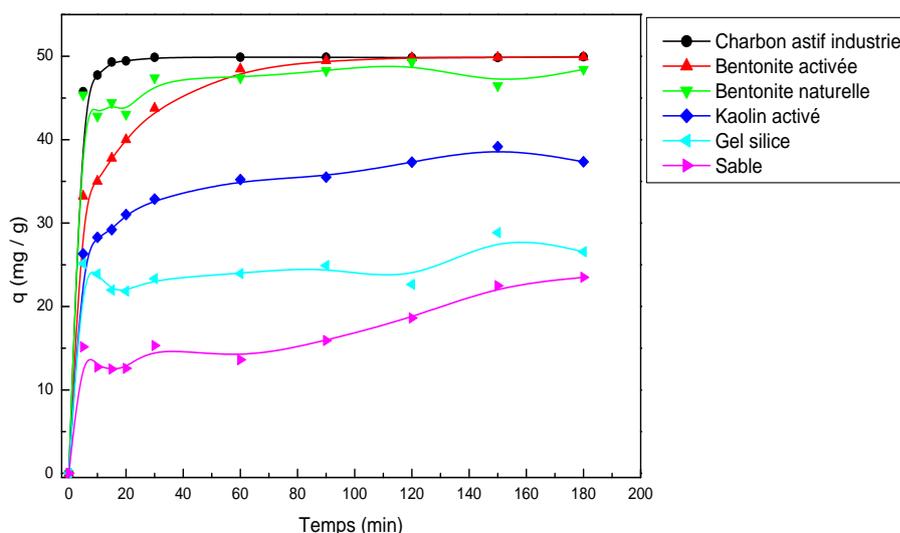


Figure VII.B.7.a Elimination du colorant Violet de Gentiane par différents adsorbants
Conditions : $C_0=50\text{mg/l}$, $r = 1\text{g/l}$, $v= 500 \text{ tr/min}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

D'après cette figure, on peut confirmer que le charbon actif industriel reste l'un des meilleurs adsorbants, vu sa cinétique de rétention très rapide et son pouvoir sorptionnel élevé, suivi en deuxième et troisième position par la bentonite naturelle et activée respectivement, dont la première est caractérisée par une cinétique rapide mais fluctuée. Vers la fin du processus, à partir d'un temps de contact de 115 min, des capacités adsorbantes identiques pour le charbon actif et de la bentonite activée ont été enregistrées, ces dernières restent inchangées.

Les courbes correspondantes aux capacités de rétention du violet de gentiane par le kaolin et le gel de silice sont éloignées par rapports à celles des trois premiers supports, des cinétiques moyennement lentes ont été observées. En revanche le sable se trouve en dernière position montrant ainsi un pouvoir sorptionnel très médiocre. Il est donc l'adsorbant le moins efficace parmi ceux testés

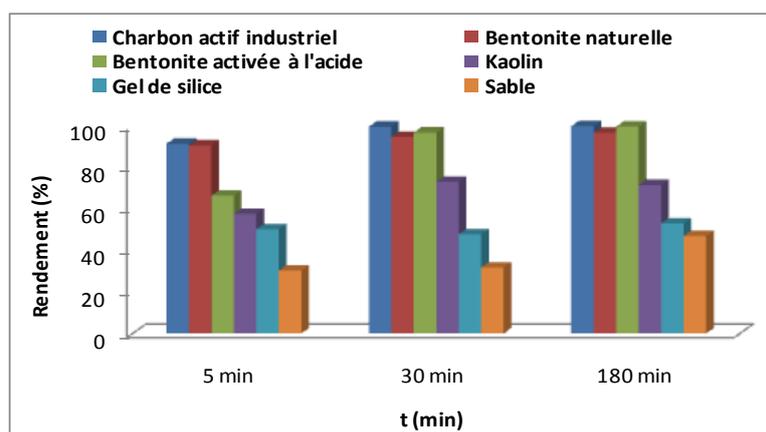


Figure VII.B.7.b comparaison des taux d'élimination du violet de gentiane par les différents adsorbants testés.

La représentation sous forme d'histogrammes pour certains temps d'agitation vient donc pour confirmer les constatations faites précédemment. Elle montre clairement que la bentonite activée est le meilleur remplaçant alternative du charbon actif, vu que leur courbes sont typiques et très proches l'une de l'autre surtout à la fin. Après un temps d'agitation un peu élevé, on constate que l'écart entre les pourcentages d'élimination du VG par le charbon actif, bentonite activée et bentonite naturelle devient presque négligeable, car l'équilibre est atteint et la totalité du colorant de départ a été retenue.

Les allures obtenues pour la bentonite brute (naturelle) et celle activée montre clairement l'intérêt du traitement chimique utilisé dans ce travail.

VII.B.9 Amélioration du pouvoir de rétention du kaolin par la bentonite

Afin d'améliorer le pouvoir sorptionnel du kaolin par ajout de la bentonite et puisque ces deux matériaux sont de même nature et appartiennent à la famille des argiles, plusieurs mélanges ont été préparés de kaolin-bentonite dont le pourcentage de la bentonite varie d'un mélange à un autre. Comme rapports massiques on a examiné les suivants : 20%, 30%, 40%, 50%, 70% et 100 %, dont ce dernier correspond à la bentonite activée seule. Les résultats issus de cette étude sont illustrés sur les figures suivantes :

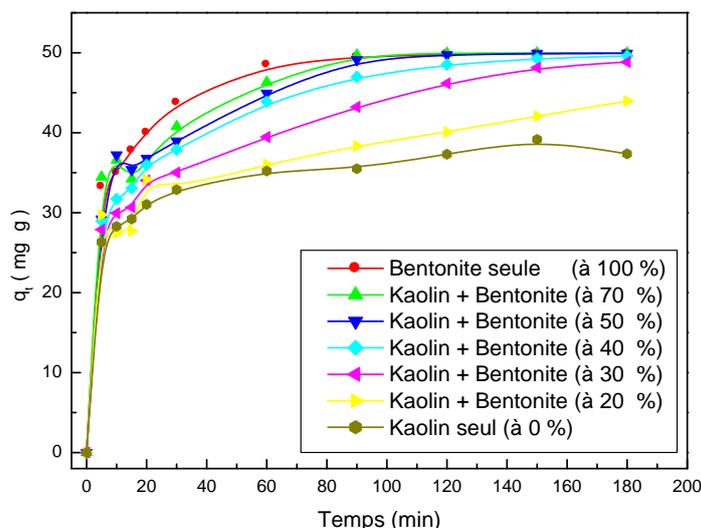


Figure VII.B.8.a Effet du %massique de la bentonite ajoutée sur la capacité de rétention du VG, Conditions : $C_0=50$ mg/l, $r=1$ g/l, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$

D'après cette représentation graphique on peut clairement constater que les pouvoirs de rétention de la bentonite et du kaolin sont largement distincts ; l'utilisation de la bentonite comme support pour l'élimination du violet de gentiane est plus avantageuse que celle du kaolin. Cependant on peut améliorer le pouvoir adsorbant du kaolin en mélangeant ces deux types d'argiles.

L'ajout de la bentonite au kaolin (voir figure VII.B.8.b) en proportions différentes agit favorablement sur le pourcentage d'élimination du violet de gentiane surtout au début de l'adsorption (après 10 min de contact). L'effet de cette amélioration est beaucoup plus perçu pour les faibles fractions massiques en bentonite, tandis que pour des ratios élevés en bentonite ($\geq 50\%$) et à 180 min, l'addition de cette dernière devient moins significative et le violet de gentiane est donc totalement retenu par le nouveau adsorbant préparé. Cette

proportion de bentonite dans le mélange est donc suffisante pour atteindre des taux d'élimination du colorant similaires à ceux obtenus en utilisant la bentonite seule. Ceci confirme encore une fois le rôle prépondérant de la bentonite

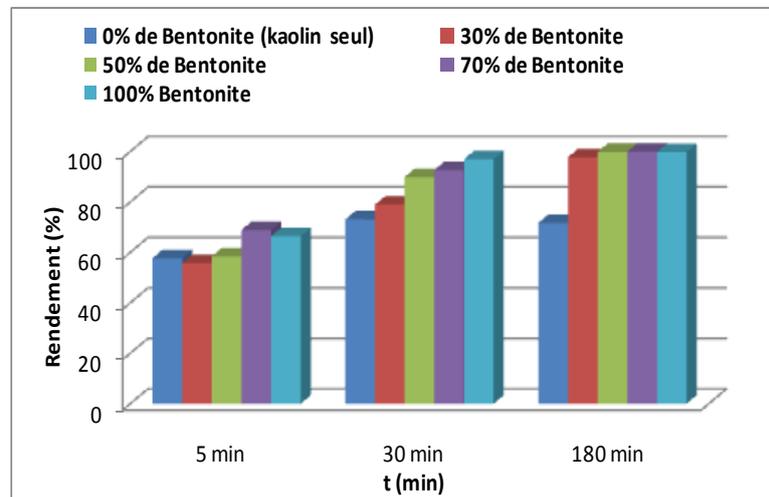


Figure VII.B.8.b Effet de l'ajout de la bentonite au kaolin sur le taux de décoloration du VG pour certains temps d'agitation, Conditions : $C_0=50$ mg/l, $r=1$ g/l, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$.

Ce type de mélange de matériaux naturels argileux trouve son application dans les C.E.T, dont le principe repose sur le confinement des matières polluantes par la réalisation de couches (barrières argileuses) imperméables entre le déchet et l'environnement extérieur, qui constituent réellement une étanchéité. L'ajout de la bentonite au kaolin du point de vue géotechnique permet de lui donner une certaine résistance et stabilité tout en diminuant sa conductivité hydraulique. Parmi les mélanges les plus utilisés dans l'imperméabilisation des fonds des décharges on trouve le mélange : sable-bentonite.

Références Bibliographiques

- [1] M.A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz ; Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science* 42 (2009), 336–344.
- [2] Tatjana Novaković, Ljiljana Rožić, Srđan Petrović, Aleksandra Rosić. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chemical Engineering Journal* 137 (2008), 436–442
- [3] A. K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 363 (2010) 98–104.
- [4] J.P. Nguetkam, R. Kamga, F. Villiéras. Alteration of Cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. *Applied Clay Science* 52 (2011), 122–132.
- [5] Bouras Omar. Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Janvier (2003).
- [6] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998), 1397–1406.
- [7] A. Safa Özcan, Adnan Özcan. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004), 39–46.
- [8] Zorica P. Tomić, Svetlana B. Antić Mladenović, Biljana M. Babić. Modification of smectite structure by sulphuric acid and characteristics of modified. *Journal of Agricultural Sciences* Vol. 56, No. 1, (2011), 25-35.
- [9] L. Al-Khatib, F. Fraige, M. Al-Hwaiti. Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite. *American Journal of Environmental Science*, 8 (5), (2012), 510-522.
- [10] F.G.E. Nogueira, J.H. Lopes. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. *Applied Clay Science* 43 (2009), 190–195.
- [11] Philip LLEWELLYN., Jean ROUQUEROL., Laurent LUCIANI. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux ; *Techniques de l'Ingénieur* ; Edition T.I (2012) ; p 1050.
- [12] I. Siminiceanu, I. Lazau, Z. Ecsedi. Textural Characterization of a New Iron-Based Ammonia Synthesis Catalyst. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)* Volume 53(67), 1-2, (2008), 38-44.
- [13] S. Korichi, A. Elias, A. Mefti. Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation. *Applied Clay Science* 42 (2009), 432–438.
- [14] Reffas Abdelbaki ; Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge de nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat en sciences, Université Mentouri de Constantine, Décembre (2010).
- [15] S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. *Particle Technology Series Volume 16*, (2004), 129-156
- [16] E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme, N.K. Arguib. Surface properties of an activated bentonite -decolourization of rape-seed oil. *Applied Clay Science* 4, (1989), 411–42.
- [17] Abidin Kaya, Ali Hakan Ören. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite; *Journal of Hazardous Materials*, B125 (2005), 183–189.

- [18] L. Youssef, S. Achour. Élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. *Courrier du Savoir – N°07, Décembre (2006), 59-65.*
- [19] M.S. El Guendi. Color removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water ; Res, 25 (1991), 271-273.*
- [20] N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni. Élimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé. *Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9 (2007), 29-39.*
- [21] Gupta G.S, Prasingh V.N. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbent; fly ash and coal. *Water res, 24 (1990), 45-50.*
- [22] Al-Ghouti. M., Majeda A.M. Khraisheh M.A.M., Ahmad N.M. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials 165 (2009), 589–598.*
- [23] Srakkar D and Chatteraj D.K. Activation parameters for kinetics of protein at silica water interface. *J. Colloid Interface Sci, 157 (1999), 1179-1204.*
- [24] F.C. Wu, R.L Tseng, R.S Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environmental Technology, vol. 22 (2001), 721-729*
- [25] Dipa Ghosh, Krishna G. Bhattacharyya. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science 20 (2005), 295-300.*
- [26] Raoul CALVET. « Le sol propriétés et fonction-tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces » ; Edition France Agricole, (2003).
- [27] M. Bouraada, M. Lafjah. Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials; 153 (2008), 911-918.*
- [28] H. Qiu, L. Lv, B.C. Pan. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A., 10:5 (2009), 716-724.*
- [29] Y.S. Ho, G. McKay. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water research. 34:3 (2000), 735-742.*
- [30] Y.S. Ho, G. McKay. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Adsorption Science & Technology., 20:8 (2002), 797-813.*
- [31] Chitour C.E. «Chimie physique des phénomènes de surface». Office nationale des publications universitaires, Algérie (1979).
- [32] J.L. Humphrey, G.E. Keller. «Procédés de séparation, techniques, sélection, dimensionnement ». Edition DUNOD, Paris (2001).
- [33] Langmuir. I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc., 40 (1918), 1361-1403.*
- [34] Freundlich, H. M. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem., 57 (1906), 385–470.*
- [35] Bansal, R.C. and Goyal, M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton, Crc Press Taylor Francis Group (2005).

- [36] Hall, K.R, Eagleton, L.C, Acrivos, A, Vermeulen, T. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 5:12 (1966), 212-223.
- [37] Fadi AL MARDINI. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2006).
- [38] O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue des Sciences de l'Eau*, 8 (1995), 183-200.
- [39] K.Y. Foo, B.H. Hameed. Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010), 2–10.
- [40] Emrah Bulut, Mahmut Özacar, İ. Ayhan Şengil. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008), 234–246.
- [41] Horsfall. M., Spiff. A.I. Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of Cassava (*Manihot sculenta cranz*) waste biomass on the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 25 (2004), 969-976.
- [42] G, MacKay, Y. S., Ho. The sorption of lead (II) on peat, *Water Res.* 33 (1999), 587-584.
- [43] L. Zhu, X. Ren, S. Ku. Use of cethyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. *Environ. Sc. Technol.* 23 (1998), 3374-3378.
- [44] Lili Lian, Liping Guo. Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009), 126-131.
- [45] Claude Cardot. «Les traitements de l'eau, Procèdes physico-chimiques et biologiques», Edition ellipses, Technosup, France (2005).
- [46] Al-Degs H.S, El-Barghouthi M.I. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behaviour of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77:1 (2008), 16-23.
- [47] J.O. Agbenin, L.A. Olojo. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma* 119 (2004), 85–95.
- [48] Adel Rabie Ahmed Usman. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 144 (2008), 334–343.
- [49] Shahild.A, Abduljauwad. Sahel N. Influence of gypsification on engineering behavior of expansive clay. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. (2000), 538- 542.
- [50] Bertran Durin. Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques: Applications en assainissement routier. Université Nantes, Ecole doctorale, mécanique, (2006).
- [51] F. Edline. «L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie». Edition CEBEDOC sprl, Liège. Belgique (1985).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait comme principal objectif la valorisation d'une argile locale qui se trouve en abondance dans la région d'Aïn Smara à Constantine et d'une bentonite algérienne prélevée des gisements de Hammam Boughrara de Maghnia à Tlemcen, par leur application dans l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques susceptibles d'être présents dans les eaux usées et les lixiviats issus de la percolation de l'eau à travers les déchets stockés dans les centres d'enfouissement technique. En procédant à des activations chimiques par l'acide sulfurique et thermique par une simple calcination pour nos argiles, nous sommes arrivés à obtenir des échantillons très différents dans leur composition, leur structure et leur surface avec des capacités sorptionnelles très variables les unes des autres.

Certains des échantillons obtenus après activation ont été soumis à quelques caractérisations qui nous ont permis de mieux comprendre et expliquer les différents changements qui ont eu lieu au niveau de la composition chimique et les propriétés structurales et de surface après activation. Au terme de l'étude relative à la caractérisation de nos matériaux argileux, les conclusions suivantes peuvent être apportées :

- L'analyse élémentaire de la composition chimique de la bentonite dans ces deux états brute et calcinée à différentes températures a révélé que Si, Al et O sont les éléments majoritaires et la bentonite utilisée dans ce travail est sodique de nature. Une présence des éléments K, Mg, Fe et Ca a été aussi constatée à travers cette analyse.
- L'analyse thermogravimétrique des échantillons a montré deux pertes de masse importantes, dont la première est due à l'évaporation de l'eau libre et l'eau interfoliaire, tandis que la seconde est associée à la perte de l'eau liée à la structure, aussi à la déshydroxylation. L'activation thermique de l'échantillon de la bentonite a influencé considérablement le pourcentage en poids mesuré pendant la première phase de la courbe thermogravimétrique.
- Pour les spectres IR, on a observé des bandes aux environs de 3454 et 3629 cm^{-1} et une autre bande très intense vers 1639 cm^{-1} caractérisant les minéraux argileux de la famille de la montmorillonite. Des atténuations des bandes de vibration des ions Mg et

Al liés à OH ont été remarquées pour la bentonite traitée par l'acide qui sont attribuées à la dissolution des ions de la couche octaédrique sous l'effet de l'ajout de l'acide H₂SO₄. Le doublet observé vers 789 à 780 cm⁻¹, caractéristique de la présence du quartz s'est trouvé atténué après traitement thermique et chimique.

- Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré, encore une fois, un caractère montmorillonitique de l'échantillon étudié. L'activation à l'acide sulfurique à 60°C a affecté considérablement la structure du matériau argileux, certains pics associés à la présence d'impuretés (quartz, calcite...) dans la bentonite naturelle ont disparu, la structure est devenue moins cristalline après traitement chimique.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage a donné des images qui révèlent que les matériaux argileux utilisés dans ce travail, sont composés, dans l'ensemble, de petits agrégats, distribués au hasard, aux contours irréguliers et de taille micronique. On a pu aussi constater à travers cette analyse que l'aspect des surfaces des argiles change après avoir subi un traitement chimique ou thermique. L'attaque par l'acide sulfurique a affecté la structure du matériau en développant une structure très lamellaire, feuilletée et poreuse. L'analyse semi-quantitative par EDS assisté au MEB confirme encore une fois la composition chimique obtenue par l'analyse élémentaire.
- La caractérisation par la méthode de B.E.T de la bentonite avant et après activation chimique a confirmé une amélioration considérable dans sa surface spécifique et dans son volume poreux. L'utilisation de l'acide sulfurique comme agent d'activation a permis d'augmenter la surface spécifique de la bentonite de 19.3 m²/g à 100.5 m²/g. En outre la calcination a agi négativement sur la structure poreuse de la bentonite en diminuant ces propriétés de surface. Les calculs obtenus à partir de l'utilisation de la méthode de BJH ont montré que l'attaque acide a fortement déplacé le réseau mésoporeux vers les pores de taille moins importante.

Les résultats expérimentaux issus de l'application de ces matériaux argileux dans l'adsorption, en mode batch, du zinc, du cuivre, du bleu de méthylène et du Violet de gentiane en solutions aqueuses, révèlent que:

- La rétention des composés considérés sur les différents matériaux argileux, naturels et activés, est très rapide, un taux d'élimination de l'ordre de 80% a été atteint après

20min de contact. La bentonite calcinée a montré un pouvoir sorptionnel très important vis-à-vis du cuivre depuis le début du processus. Ces supports présentent donc un intérêt majeur lors de leur utilisation dans le domaine de traitement des rejets liquides.

- L'adsorption du Cu^{2+} , Zn^{2+} et MB a été trouvée favorisée en milieu fortement acide tandis que le VG se fixe mieux en milieu fortement acide et fortement basique avec l'existence d'un minimum à $\text{pH}=4.6$. Plusieurs mécanismes gouvernent cette élimination : un échange d'ions, une formation des complexes de surface et une précipitation est aussi possible en particulier pour les métaux à pH élevé. L'effet de pH devient presque insignifiant lorsque ce dernier passe de 9 à 12.
- L'augmentation de l'un des facteurs suivants : masse d'argile, température, concentration initiale, concentration en NaCl (force ionique) agit favorablement sur la quantité adsorbée des colorants et des métaux lourds.
- La cinétique d'adsorption des différents composés sur les argiles utilisées est du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation très proches de l'unité, en dépit de la variation des autres paramètres.
- Pour tous les systèmes étudiés, les isothermes d'adsorption ont été trouvées mieux décrites par le modèle de Langmuir, qui s'est avéré adéquat et s'applique correctement à nos résultats expérimentaux sauf pour l'adsorption du Cuivre sur la bentonite traitée thermiquement dont les données d'équilibre obéissent mieux au modèle de Freundlich confirmant ainsi la réalisation de l'adsorption de ce cation métallique en plusieurs couches et sur une surface très hétérogène.
- L'étude de la thermodynamique d'adsorption nous a permis d'observer un effet moyennement considérable de la température sur le processus d'adsorption qui a été trouvé physique, endothermique et spontané pour tous les couples adsorbat-adsorbant étudiés à l'exception de l'adsorption du VG et MB sur la bentonite acide qui a été trouvée imputable en grande partie à une chimisorption
- L'adsorption a été trouvée sélective vis-à-vis des métaux qui ont été retenus par les argiles dans l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, ce classement a été justifié en utilisant plusieurs hypothèses, entre autre on cite : la masse moléculaire, le rayon ionique,

l'hydrolyse du métal, son électronégativité, sa solubilité et sa densité de charge. Seul ou mélangé, le cuivre a été trouvé préférentiellement adsorbé par la bentonite qui a montré une grande affinité vis-à-vis de ce cation.

- Comparativement aux autres adsorbants fréquemment utilisés dans l'industrie (charbon actif industriel, gel de silice, sable et kaolin), seul le charbon actif a révélé d'assurer une capacité d'adsorption meilleure que celle de la bentonite activée à l'acide préparée au laboratoire.
- L'ajout de la bentonite assure une bonne amélioration des capacités sorptionnelles du kaolin.

Dans chaque partie des points suscités on a essayé de situer notre travail et de comparer nos résultats à ceux publiés dans la littérature.

A la fin et compte tenu de l'ensemble des résultats trouvés à travers cette étude, on peut conclure que les matériaux argileux testés pourraient être considéré comme des adsorbants bon marché et efficaces pour le traitement des effluents toxiques contaminés par les métaux lourds et les colorants afin de restituer à notre environnement une eau plus propre.

Bien que les résultats obtenus soient satisfaisants, le présent travail reste incomplet et il pourra être prochainement l'objet d'autres études approfondies. On peut envisager comme perspectives d'étudier l'effet du couplage adsorption coagulation-floculation sur l'élimination des colorants. Aussi de tester d'autres traitements d'activation (intercalation des argiles par des tensioactifs par exemple). Il serait intéressant de faire des études d'adsorption plus poussées en ce qui concerne la création de réacteurs semi pilote au laboratoire pour se rapprocher un peu plus des conditions réelles, et même utiliser des rejets industriels ou des lixiviats dont la composition sera riche en plusieurs composés polluants de nature différente. Le suivi de l'évolution de la composition des lixiviats issus des déchets ménagés et assimilés stockés dans les deux centres d'enfouissement technique de Constantine, de DOGHRA à la commune de Zighoud Youcef et celui de BOUGHAREB à El Heria (commune de Ben Badis), peut aussi faire l'objet d'un travail expérimental très intéressant.

Le présent travail ouvre aussi de nombreuses perspectives relatives à la mise en œuvre des procédés de régénération des argiles saturées, déjà utilisées, par la réalisation de certains essais de désorption afin d'augmenter leur durée de vie et de pouvoir aussi estimer l'intensité de la force des liaisons d'adsorption.

On peut aussi prévoir de tester le comportement des argiles vis-à-vis d'autres composés toxiques par la réalisation des essais en colonne tout en décrivant les phénomènes intervenant par l'établissement de certains bilans de matières qui mènent à des équations différentielles dont la résolution nécessite l'utilisation de certaines méthodes numériques.

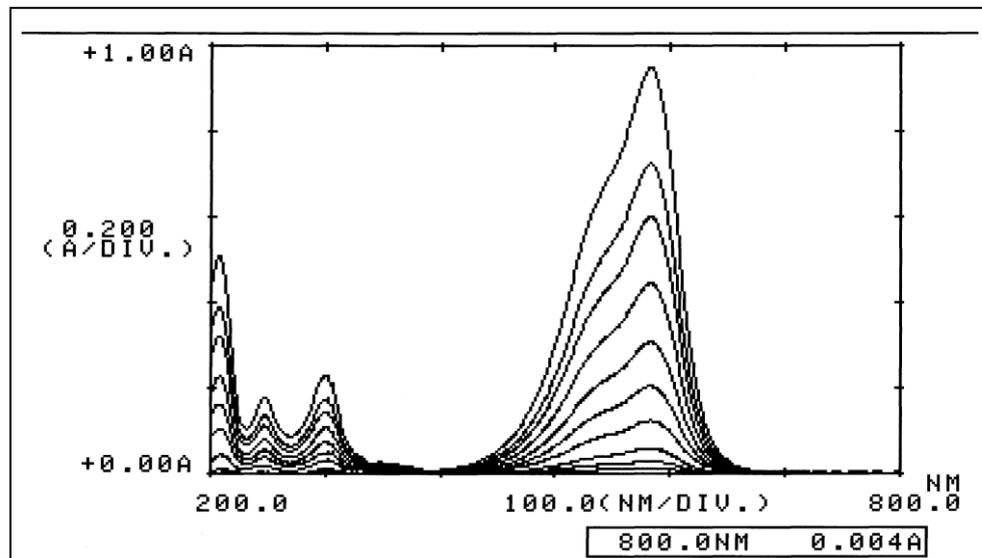
ANNEXES

Annexe 1.

Courbes d'étalonnage

Données analytiques et spectrales du Violet de Gentiane

Spectres du Violet de Gentiane

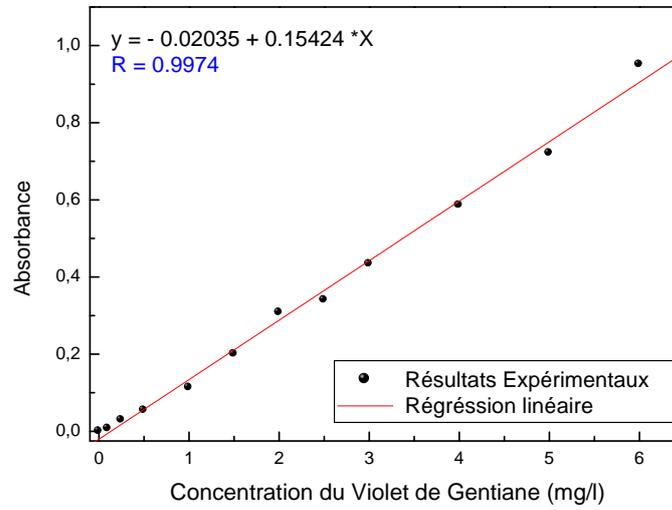
Spectre d'absorption du violet de gentiane ($\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$)

Données analytiques de la courbe d'étalonnage du Violet de Gentiane

PHOTOMETRIC		SET SAMPLE, PRESS START KEY	
λ	583.0		
No.	A1		
1	0.007		
2	0.029		
3	0.054		
4	0.113		
5	0.200		
6	0.300		
7	0.340		
8	0.434		
9	0.506		
10	0.721		
11	0.951		

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[VG] (mg/l)	0.1	0.25	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6

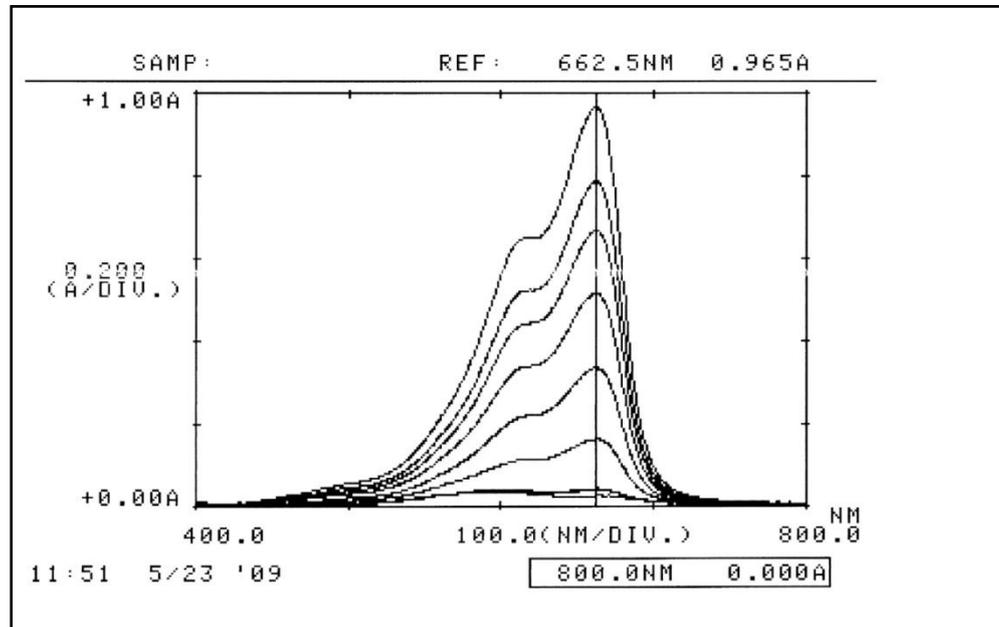
Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du Violet de gentiane



Courbe d'étalonnage du Violet de Gentiane

Données analytiques et spectrales du Bleu de méthylène

Spectre du Bleu de Méthylène

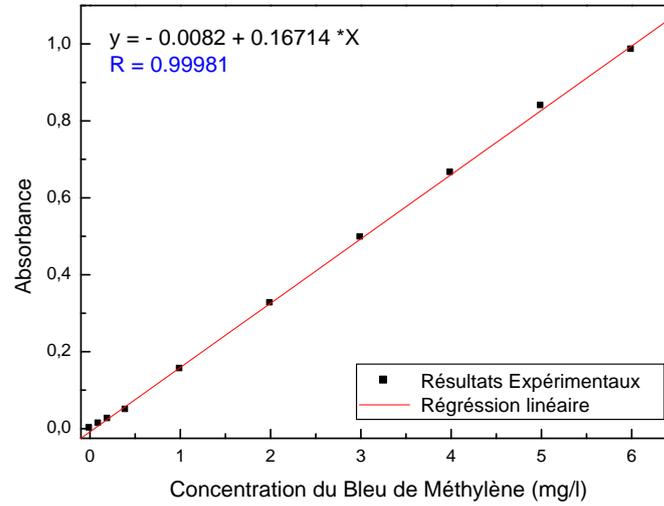


Données analytiques de la courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

PHOTOMETRIC		SET SAMPLE, PRESS START KEY	
λ		662.5	
No.	A1	-----	
1	0.000		
2	0.010		
3	0.020		
4	0.040		
5	0.080		
6	0.160		
7	0.320		
8	0.640		
9	1.280		
10	2.560		

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[BM] (mg/l)	0	0.1	0.2	0.4	1	2	3	4	5	6

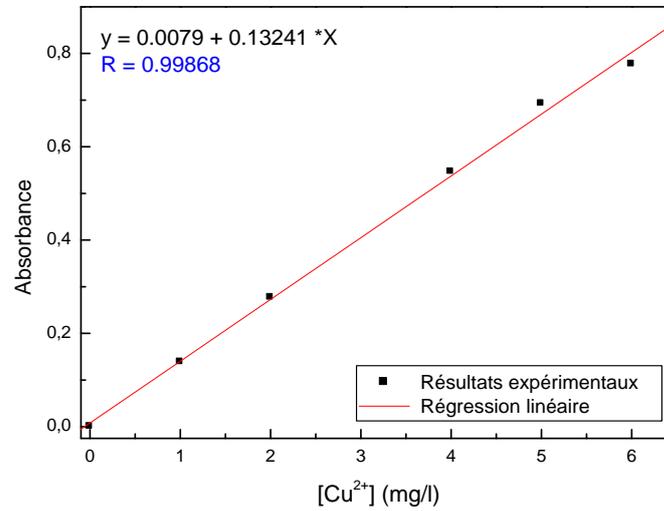
Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène



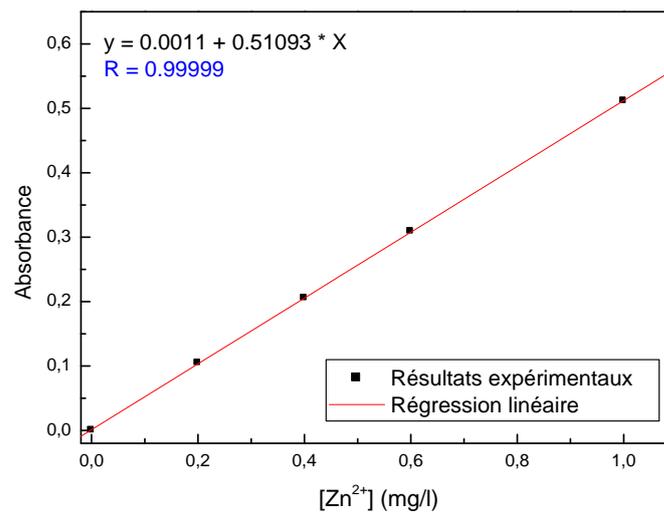
Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène

Courbes d'étalonnage des métaux lourds

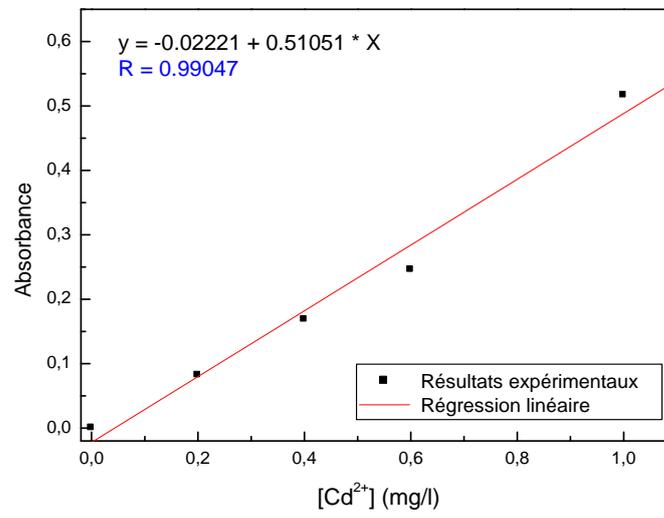
➤ Cuivre



➤ Zinc

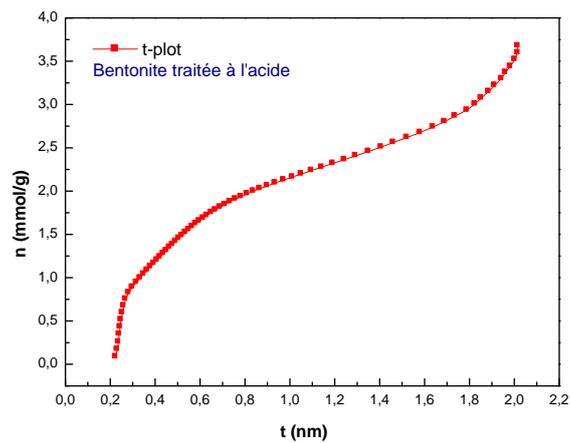
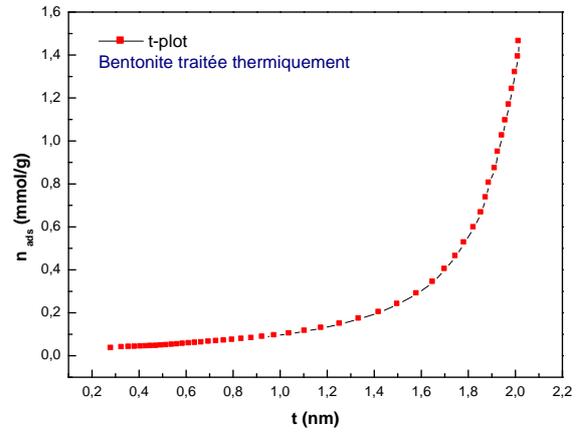
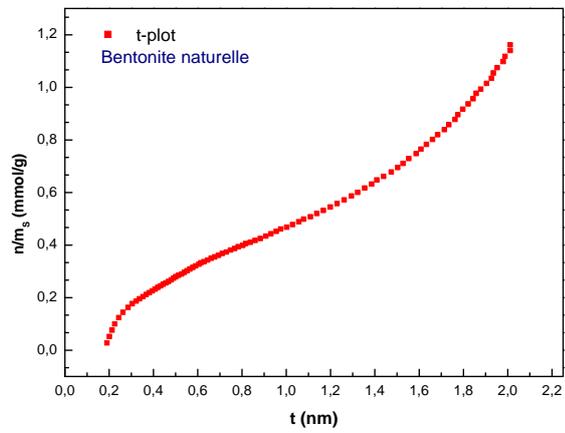


➤ Cadmium



Annexe 2.

Résultats relatifs à l'application de la méthode de t-plot



Diagrammes de la transformée t-plot des trois argiles

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate, some heavy metals and dyes adsorption from aqueous solutions onto local available Algerian clays. The modification of natural clays was performed by simple calcination under 600°C and also by chemical treatment with sulfuric acid. The chemical and structural characteristics of the natural and activated clays were accomplished by using of X-ray diffraction methods, Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TGA), electron microscopy technique (SEM), and BET method.

The effects of contact time, pH, initial metal (dye) concentration, agitation speed and temperature were investigated experimentally. The maximum adsorption was reached at pH=8. At higher pH values, heavy metals removal was tended to be a combination of adsorption, precipitation, ion exchange and complexation.

Pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich equation, and were used to analyze the kinetic data obtained at different concentrations. The pseudo-second-order kinetic model agrees very well with the experimental results.

In order to determine the best fit isotherm, in the studied concentration range of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Methylene Blue and Gentian Violet at 20 °C, the experimental equilibrium data were analyzed using four adsorption isotherm models: Langmuir, Freundlich, Temkin and Redlich–Peterson. The dimensionless separation factor (R_L) calculated via Langmuir constant has confirmed that adsorption process was favourable

The calculated thermodynamic parameters suggested that the adsorption was physisorptive for heavy metals and chemical for dyes. For all compounds this adsorption was spontaneous and endothermic in nature.

Whether it is single or mixed, MB is better adsorbed than GV. Furthermore acidic bentonite favour Copper than Cadmium and zinc, the adsorption capacities has been shown in this order: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$

Clays used in this work has proven to be a promising economic material for the removal of heavy metals and dyes and could be successfully applied in industrial wastewater treatments and as liners in landfills

Keywords: Pollution; Clays; Heavy metals; Dyes; Adsorption; Isotherm.

RESUME

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'adsorption de certains métaux lourds et colorants, en solutions aqueuses, sur des argiles algériennes localement disponibles. Une modification de l'argile naturelle a été réalisée par une simple calcination à 600°C et aussi par un traitement chimique en utilisant l'acide sulfurique. Les caractéristiques chimiques et structurales des argiles naturelle et activée ont été accomplies par l'utilisation de la méthode de diffraction des Rayons X, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la technique de la microscopie électronique et la méthode de B.E.T.

L'effet du temps de contact, pH, la concentration initiale du métal (colorant), la vitesse d'agitation et la température a été envisagé expérimentalement. Une adsorption maximale a été enregistrée à pH=8. Aux valeurs élevées du pH, les métaux lourds ont une tendance à être adsorbés par une combinaison d'adsorption, précipitation, échange d'ions et complexation.

Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues à différentes concentrations. Le modèle cinétique du pseudo second-ordre a été trouvé en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Afin de déterminer la bonne isotherme, dans l'intervalle de concentrations étudiées pour le Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bleu de Méthylène et le Violet de Gentiane à 20 °C, les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption ont été analysées par le moyen de quatre modèles d'isotherme : Langmuir, Freundlich, Temkin et Redlich-Peterson. Le facteur de séparation obtenu à partir de la constante de Langmuir a confirmé que le processus d'adsorption est favorable.

Les paramètres thermodynamiques calculés suggèrent que l'adsorption est physique pour les métaux trouvée et il s'agit d'une chimisorption. Pour tous les composés étudiés, l'adsorption a été trouvée spontanée et endothermique de nature.

Seul ou mélangé, le MB est mieux adsorbé que le VG. D'autre part la bentonite acidifiée favorise le cuivre que le zinc et le cadmium. Les capacités d'adsorption on été trouvée dans l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Les argiles utilisées dans ce travail, ont prouvé d'être des matériaux économiques et très performants dans l'élimination des métaux lourds et des colorants, et peuvent être utilisées avec succès dans le traitement des eaux usées et comme barrières dans les décharges contrôlées.

Mots clés : Pollution; Argiles; Métaux lourds; Colorants; Adsorption; Isotherme.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم ادمصاص بعض المعادن الثقيلة و الملونات من المحاليل المائية بواسطة أتربة جزائرية متوفرة محليا . لقد قمنا بإجراء بعض التغييرات على هذه الأتربة الطبيعية عن طريق حرقها عند 600° م و معالجتها كيميائيا باستعمال حمض السولفيريك. ثم تشخيص و تحديد الخصائص الكيميائية و التركيبية لهذه الأتربة باستعمال: طريقة مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، تحليل الثقل النوعي الحراري ، تقنية المجهر الماسح الإلكتروني ، الأشعة X ، طريقة B.E.T ، تمت دراسة تأثير: زمن الاتصال، ال pH، التركيز الابتدائي للمعدن (للملون)، سرعة التحريك و درجة الحرارة عن طريق القيام بعدة تجارب. أقصى ادمصاص تم تسجيله عند pH يساوي 8. من اجل القيم الكبرى ل pH، المعادن الثقيلة احتبست بواسطة مجموعة من الميكانيزمات أهمها: الادمصاص، الترسيب، التبادل الأيوني و تشكيل المعقدات .

معدلات الحر كيات من الرتبة الأولى و الثانية استعملت لمعالجة المعطيات التجريبية المتحصل عليها عند تراكيز مختلفة. أثبتت معادلة الحركية من الرتبة الأولى توافقها الجيد مع القيم التجريبية.

من اجل تحديد الايزوتارم المناسب في مجالات التراكيز المدروسة ل : Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، أزرق المثيلين و الجونسيان البنفسجي عند 20°م، تم استعمال أربع نماذج للايزوتارم : Langmuir، Freundlich، Temkin و Redlich-Peterson، معامل الانفصال المتحصل عليه أكد أن الادمصاص على نحو ملائم.

حساب الدوال الترموديناميكية أثبت بان ادمصاص المعادن الثقيلة كان فيزيائيا أما بالنسبة للملونات فهو كيميائي ، تلقائي و ماص للحرارة.

تم تبين أن BM أحسن ادمصاصا من VG كما أن ادمصاص المعادن الثقيلة كان حسب الترتيب التالي: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

لقد أظهرت الأتربة المستعملة في هذه الدراسة فعالية جيدة في احتباس المعادن الثقيلة و الملونات ، بهذا يمكن استعمالها في معالجة المياه الملوثة و كحواجز عازلة في طمر النفايات الصلبة.

الكلمات المفتاحية : التلوث، الأتربة، المعادن الثقيلة، الملونات، الادمصاص، ايزوتارم.